LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA

Harvard College Library

FROM

Chemical Laboratory

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE

von

Ph. Lorenz Geiger u. Justus Liebig.

Band XI.

(Mit 1 Steintafel.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	des	und des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker u. Chemiker.	*Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland.*	*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band XXVIII.	Band XLIX.	Band XLVI.

Von

Johann Bartholomä Trommsdorff, Rudolph Brandes, Philipp Lorenz Geiger und Justus Liebig.

(Mit 1 Steintafel.)

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Digitized by Google

Sec 1285.40

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 30 1930

1206
43-79
1B-4

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XI. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber das Mercaptan von W. C. Zeise. 1

Allgemeine Betrachtungen über die Zusammensetzung des Mercaptans, von J. L. 10

Ueber die Darstellung des Mercaptans und den Schwefelcyanäther von Justus Liebig. 14

Ueber eine neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff, Ueberjodsäure, von F. Ammermüller und G. Magnus. . . 18

Chemische Analyse der kleinen Kardemomen von Dr. J. B. Trommsdorff. 25

Neues Verfahren zur Reinigung der Benzoesäure von Giovanni Righini. 35

Ueber Verfälschung des Cremor Tartari des Handels von Apotheker F. Fontana in Lacise. 36

Ueber den Speichel des Menschen in Krankheiten von Dr. C. G. Mitscherlich. 36

Kreosotbereitung von F. Th. Hübschmann in Feuerthalen bei Schaffhausen. 40

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber den Thee. (Aus dem zweiten Heft des »Nippon oder Archief voor de Beschryving van Japan bemerkt door Ph. Fr. v. Siebold,» im Auszuge mitgetheilt von L. Clamor Marquart.) 42

Bemerkungen über die Rosinen des Handels von Prof. Dierbach. 52

Ueber das Lebendiggebären des Blutegels von L. G. Müller. 66

Bemerkungen über die im vollendeten letzten (zweiten) Bande der von Brandt und Ratzeburg herausgegebenen medicinischen Zoologie enthaltenen neuen anatom.-physiologischen Beobachtungen am medicinischen Blutegel von Akademiker Dr. Brandt in St. Petersburg. 69

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln, Toxikologie und Miscellen.

Seite

Spirea Ulmaria. 71
Gratiola. 71
Oleum crotonis. 71
Anwendung der Deplacirungs-Methode, auf die China insbesondere und über die Formeln für die Präparate dieser Rinde, und die genauen Resultate, welche nach dieser Methode erhalten werden, von Boullay, Vater und Sohn. (Auszug aus d. Journal de Pharmacie XIX, 393. Forts. der Abhandl. Bd. VII. S. 314. dieser Annalen.) 72
Versuche über die als Einreibung empfohlene mit ätzendem Quecksilbersublimat vermischte Brechweinsteinauflösung von R. Brandes. 88
Kali hydrojodinicum. 95
Kohlensaures Eisen. 96
Tinctura Lobeliae inflatae. . . . . —
Cicuta und Calomel gegen Fothergillschen Gesichtsschmerz. . —
Terpentinöl bei Hüften- und Crural-Neuralgia. 97
Sapo camphoratus und oleatus von Dr. Wetzler. . . . . —
Zubereitungen mit Aqua Lauro-Cerasi 99
Wutzers Salbe gegen Photophobia scrofulosa. 100
Cyangold gegen Syphilis und Scrofeln. . . . . —
Oel mit Vanille. 101
Brombeerenwein. . . . . —
Vogelleim aus der Wurzel von Polypodium vulgare von Apotheker F. Fontana zu Lacise. 101
Ueber die Eigenschaft der Blüthen des gemeinen Oleanders, Insekten zu fangen, von H. Braconnot. (Ausz. a. d. Ann. d. Chimie et dr Phys., Bd. 53.) 102
Mörtel mit kohlensaurem Kalk anstatt Quarzsand von Huilicska. 103

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Die natürlichen Pflanzenfamilien in ihren gegenseitigen Stellungen, Verzweigungen u. Gruppir. zu einem natürl. Pflanzensystem. Von J. B. Wilbrand. 104
Ausflug über Constantinopel nach Taurien im Sommer 1831. Von S. Brunner, Med. Dr. St. Gallen u. Bern b. Huber u. Comp. 1833. 353. S. 8. 111
Medicin. Zoologie oder getreue Darstell. u. Beschreib. d. Thiere, die in der Arzneimittellehre in Betracht kommen; in systemat. Folge herausgeg. von Dr. J. F. Brandt etc. und D. J. T. E. Ratzeburg etc. Zweiter Bd. mit 39 Kupfert. etc. . . . 121
De Aquae Binelli et Kreosoti virtute styptica. Dissertatio inauguralis, quam consensu et auctoritate gratiosi medicorum ordinis in universitate literaria Friderica Guilhelma ut summi in medicina et Chirurgia honores rite sibi concedantur die XXVIII Mens. Sept. a. MDCCCXXXIII h. l. q. s. palam defensurus est auctor C. G. Th. Simon etc. 126

Digitized by Google

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff. Von H. Rose. (Ausz. aus Poggend. Annalen. Bd. 28. St. 529.) 130

Nachtrag der Redaction. 139

Ueber die Darstellung und Prüfung des offizinellen Zinkoxyds, nebst analytischen Untersuchungen über die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds von Dr. H. Wackenroder, Prof. in Jena. (Forts. der Bd. X. H. 1. S. 85. abgebrochenen Abhandl.) 151

Nachträgliche Bemerkungen über Lapis calaminaris, Tutia alexandrina und Nihilum album. 180

Ueber das Verhalten des Kohlenoxyds zu Kalium von Justus Liebig. 182

Ueber Santonin von H. Trommsdorff. 190

Nachtrag der Redaction. 207

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmakognosie.

Chloris medica oder Uebersicht der Arzneipflanzen nach ihrer geographischen Vertheilung und nach ihren Heilkräften. Ein botanischer Versuch von Prof. Dierbach. (Forts. der Bd. XXVII. S. 145. des n. Trommsdorff'schen Journals abgebrochenen Abhandlung.) 209

Nachtrag zu der Abhandlung über Jalappe, Bd. X. S. 118 dieser Annalen. Von Fr. Nees von Esenbeck. 226

Ueber Cortex radicis Ratanhiae von Friedr. Bassermann, Materialist in Mannheim. 226

Dritte Abtheilung.

Geräthschaften.

Ueber das Einfüllen der Mineralwässer an den Quellen von Dr. Friedrich Mohr. 228

Wasserdampf Evaporatorium von C. Bischoff in Lausanne. 232

Verbesserter pneumatischer Filter-Apparat von Demselben. 233

Vereinfachung des in Berzelius Lehrbuch 4ten Bdes 2te Abtheil. Tafel I. Fig. 12 abgebildeten Apparats, durch einen fortdauernden und langsamen Zulauf des Wassers Präcipitate auszuwaschen, von Demselben. 234

Vierte Abtheilung.

Toxicologie.

Versuche mit dem Pfeilgifte der Javaner von Professor Friedreich in Würzburg. 235

Untersuchung der Giftmasse, womit die Afrikaner ihre Pfeile überziehen; ein Beitrag zur nähern Kenntnifs der Pfeilgifte von Heinrich Erdmann. 238

Digitized by Google

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Anwendung unauflöslicher Salze zur Scheidung einiger Metalloxyde in der chemischen Analyse, von H. Demarçay. 241

Ueber die Scheidung der Bittererde von Kali und Natron. . . 255

Ueber Arsenikgehalt des Phosphors, von C. F. Bärwald und C. Wittstock. 256

Ueber die Producte der Destillation krystallisirter Aepfelsäure, von J. Pelouze. 263

Ueber die Zusammensetzung der Malein- und Paramaleinsäure, von Justus Liebig. 276

Ueber die Producte der trocknen Destillation des benzoesauren Kalks, von Peligot. 277

Bereitung des Codeins, von E. Merck in Darmstadt. 279

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Mineralien, welche Bestandtheile der Meteorsteine ausmachen; von J. Berzelius. 280

Amorphismus fester Körper. Ueber den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit fester Körper; von Joh. Nep. Fuchs, Akademiker und Conservator. 282

Zum Amorphismus fester Körper. Von demselben. (Fortsetzung.) 299

Ueber Salsaparill; von J. W. Batka, Arzneiwaarenhändler aus Prag. 305

Bemerkungen über die Mechoacanna und einige verwandte Arznei-Droguen, vom Professor Dierbach. 321

Bemerkungen über die officinellen Pimpinell-Wurzeln. Von demselben. 332

Dritte Abtheilung.

Geräthschaften.

Beobachtungen über Verbrennungen in einer Aeolipilflamme, über ein neues bequemes Aetherblasrohr, und höchst kleine mikrochemische Oefen, zum Schmelzen und Cupelliren von Metallen u. s. w.; vom Prof. S. Stratingh in Gröningen. 341

Vierte Abtheilung.

Therapie und Miscellen.

Grünes Birkenlaub gegen Rheumatismus chronicus, von Augenstein, Wundarzt in Cöln. 357

Indig gegen Krampfkrankheiten; von Dr. Grofsheim. . . . 357

Pharmakologisches Quid pro Quo! Vom Prof. Dierbach. . 359

Digitized by Google

Vorrede

zu Trommsdorffs neuem Journal der Pharmacie etc.,

siebenundzwanzigsten und letzten Bandes.

Ein und vierzig Jahre sind verflossen, seit ich, mit jugendlicher Kraft ausgerüstet, die Herausgabe dieses Journals begann; als ein Greis ergreife ich jetzt die Feder wieder, um Abschied von meinen lieben Lesern zu nehmen. *Latitur occulte, fugitatque volatilis aetas, et celer admissis labitur annus equis!* —

Nicht ohne heifsen Dank gegen die Vorsehung überblicke ich die zwar flüchtig hingeschwundene, aber lange Reihe von Jahren meines Wirkens, und das Bewufstseyn, kein unnützer Knecht gewesen zu seyn, erfüllt mich mit Zufriedenheit. Das Gute wollte ich stets, der Welt zu nützen war mein fester Wille, und wenn nicht Alles mir gelang, und Irrthum ich bisweilen für Wahrheit hielt, so mufs ich mich mit dem allgemeinen Loose der Menschheit trösten.

Als ich diese Zeitschrift begründete, hatten schon viele würdige verdienstvolle Männer an der Verbesserung und Vervollkommnung der ausübenden Pharmacie gearbeitet, und zwar nicht ohne Erfolg. Die Lehrbücher eines Hagen, Wiegleb u. A. m., so wie die Taschenbücher eines Göttling, hatten schon hier und dort Licht verbreitet und die ägyptische Finsternifs vertrieben; aber dessen ungeachtet dämmerte die Morgenröthe erst hier und da empor, und den hellen Tag erwartete man noch in guter Hoffnung.

Digitized by Google

Die Pharmacie wurde, im Ganzen genommen, noch sehr handwerksmäfsig, nach einem alten Schlendrian getrieben; ihr hoher Werth nnd ihre grofse Wichtigkeit wurden noch sehr verkannt. Wenn auch einzelne Pharmaceuten als helle Sterne im Reiche der Naturwissenschaften glänzten, und wenn sie auch durch wichtige Entdeckungen ihren Namen unsterblich machten; wenn durch sie hauptsächlich die Chemie mit Thatsachen bereichert wurde, die das feste Fundament bildeten, auf welchem das erhabene Gebäude errichtet ward, an dessen bewundernswürdigem Bau noch zahlreiche Künstler arbeiten: so stand doch die Pharmacie selbst noch auf einer sehr niedrigen Stufe der Ausbildung, und hatte sich noch nicht zu einer wissenschaftlichen Kunst, geschweige denn einer Wissenschaft erhoben. Die gröfsere Zahl der Pharmaceuten betrieb ihr Fach ganz handwerksmäfsig, ja, selbst nur wenig Staaten hielten es der Mühe werth, ihre Aufmerksamkeit auch auf das Apothekerwesen zu richten, und dasselbe zum Besten der leidenden Menschheit zu ordnen und durch weise Gesetze zu leiten. Man betrachtete die Apotheker als Zünftlinge gleich den achtbaren Schneider- und Schustermeistern und verkannte noch die hohe Wichtigkeit der Pharmacie.

Zu jener Zeit existirte noch keine bestimmte Zeitschrift für die Pharmacie, und gleichwohl schien mir eine solche doch sehr nöthig zu seyn, um Aufklärung im pharmaceutischen Fache zu verbreiten, um einen wissenschaftlichen Sinn unter den Pharmaceuten zu erwecken, und dadurch die Pharmacie selbst zur Wissenschaft zu erheben, verjährte Vorurtheile auszurotten, betrübende Mängel aufzudecken, Medicinalbehörden aufmerksam zu machen, kurz um alle grobe Empirie zu vernichten.

Lehrbücher sind nicht der Ort, wo man sich über das allgemeine Beste eines Fachs berathschlagen oder besprechen kann, und die damals vorhandenen rein chemischen oder physikalischen Journale wurden nur von einer kleinen Anzahl gelehrter Apotheker gelesen, weil der gröfsere Theil derselben sich wenig dafür interessirte, auch zum Theil wohl zu wenig vorbereitet war, um jene

Digitized by Google

Schriften zu verstehen und mit Nutzen lesen zu können. Und eben dieser Theil der Pharmaceuten bedurfte vorzüglich der Belehrung, für diese war eine ihnen angemessene Zeitschrift Bedürfnifs. Für sie sollte also zunächst mein Journal dienen, das aber auch zugleich ein allgemeiner Sprechsaal werden sollte, um darin alles zu verhandeln, was auf das Wohl und die Vervollkommnung der Pharmacie Bezug hat.

Ich hatte mich in meiner Erwartung nicht getäuscht; meine Unternehmung fand Aufmunterung, erhielt den Beifall der Zeitgenossen, und viele würdige Männer sagten mir ihre Unterstützung durch Beiträge zu und hielten Wort. Was in diesen ein und vierzig Jahren geleistet worden ist, liebe Leser! das liegt vor euch.

Mein ursprünglicher Plan, den ich auch lange beibehielt und späterhin zeitgemäfs abänderte, war folgender: Die Zeitschrift erschien jährlich in vier Stücken, wovon zwei jedesmal einen Band ausmachten. Jedes Stück enthielt mehrere Abschnitte. In dem ersten Abschnitte waren Abhandlungen über rein pharmaceutische Gegenstände enthalten, z. B. Betrachtungen über den gegenwärtigen Zustand der Pharmacie in Deutschland und in andern Ländern; über Medicinalverfassungen; Apothekeneinrichtungen; Gehülfen; Erziehung der Lehrlinge; Apothekenvisitationen u. s. w. Mängel und Vorurtheile wurden freimüthig aufgedeckt und angegriffen, und Vorschläge mitgetheilt. Mancher denkende rechtliche Mann legte hier seine Ideen nieder und gab treffliche Winke, die nicht verloren gegangen, sondern von höheren Behörden bestens benutzt worden sind. Gar mancher junge Mann wurde dadurch mit einem edlen Eifer für sein Fach begeistert und seine Sittlichkeit gehoben.

Ein zweiter Abschnitt enthielt pharmaceutisch-chemische Abhandlungen. Chemische Untersuchungen einfacher und zusammengesetzter Arzneimittel. Neue pharmaceutisch-chemische Präparate. Verbesserte Bereitungsarten. Praktische Vortheile, Prüfungen vorgeschlagener neuer Bereitungsarten, Erklärungen merkwürdiger chemischer Processe u. s. w.

Digitized by Google

Ein dritter Abschnitt berücksichtigte die pharmaceutische Naturgeschichte. Botanische Beschreibungen neuer Arzneigewächse und ihrer Theile; pharmaceutische Gegenstände aus dem Thierreiche. Entdeckung der Verfälschung roher Arzneidroguen u. dgl.

Dann folgte ein Repertorium der Chemie, welches Nachricht von allen von Zeit zu Zeit in der Chemie gemachten wichtigen Entdeckungen gab und auf die Quellen verwies. Schwierige Gegenstände wurden dabei besonders erläutert.

Eine besondere Abtheilung enthielt Auszüge aus den Briefen gelehrter Freunde an den Herausgeber, worin so manches das Fach betreffende Wichtige enthalten war.

Endlich folgte unter der Aufschrift: Literatur, eine Rubrik, in welcher die Leser nicht nur mit den neuesten pharmaceutischen, sondern auch chemischen und physikalischen Schriften bekannt gemacht wurden.

Die erstern Bände des Journals enthielten auch zum Schluſs Anekdoten, sowohl von Apothekern als Aerzten. Sie sollten nicht zur Erschütterung des Zwerchfells dienen, sondern zur Beschämung und Warnung da stehen. In der Folge blieben sie hinweg.

Die Pflicht der Dankbarkeit forderte es, das Andenken der verstorbenen Männer zu ehren, welche der Pharmacie oder den mit derselben verschwisterten Wissenschaften groſse Dienste geleistet, oder sich als vorzügliche Pharmaceuten ausgezeichnet hatten, deshalb wurden auch die Biographien derselben mitgetheilt. Gewiſs haben sie häufig zur Nacheiferung angereizt!

Endlich enthielt eine Rubrik unter dem Titel: vermischte Nachrichten, noch allerhand Anzeigen, das Fach betreffend.

In der Folge wurde dieser Plan etwas modificirt, und vorzüglich wurden auch die chemischen Entdeckungen der Ausländer darin aufgenommen.

Nachdem mein Journal die Bahn gebrochen, entstanden in der Folge ähnliche Zeitschriften, die auf ein gleiches Ziel arbeiteten, und jetzt sind deren vielleicht mehr als nöthig entstanden. Vergleichen

Digitized by Google

wir nun aber den jetzigen Zustand der Pharmacie mit dem der früheren Zeit, so geht ein sehr erfreuliches Resultat hervor, und man erstaunt mit Recht über die Vervollkommnung derselben! Aber wie viele treffliche Männer, deren Namensverzeichnifs eine lange Reihe bilden würde, haben in diesem Zeitraume nicht kräftig eingewirkt, und wie viele wirken noch jetzt kräftig ein und bereichern die Wissenschaft! soll ich erst die Namen eines Brandes, Buchner, Geiger, Kastner, Liebig, Schweigger-Seidel, Poggendorff u. A. m. nennen, in deren Zeitschriften die Heroen der Naturwissenschaften, so wie die eifrigern Beförderer der Pharmacie ihre herrlichen Entdeckungen, die glänzenden Resultate ihres Genies und Fleifses niedergelegt haben? Soll ich die grofsen Beförderer der Wissenschaft erst nennen?

Ruhig kann ich meine Feder niederlegen, mögen die jüngeren Kräfte segensreich fortwirken und die Summe des Guten immer vermehren!

Aus der Schule der Pharmacie sind unsere vorzüglichsten Naturforscher hervorgegangen, und sie waren es, welche auch vorzüglich die Wissenschaften ins Leben einführten, und den unglaublichen Aufschwung der Gewerbe bewirkten.

Ehe ich mein Journal beschliefse, erlaube ich mir noch, meinen Lesern Dank für ihre Theilnahme zu sagen, und meinen noch lebenden Mitarbeitern ebenfalls den innigsten Dank für ihre vieljährige Mitwirkung und Unterstützung abzustatten — den edlen Männern aber, die schon längst den irdischen Schauplatz verlassen haben, hoffe ich in dem Lande des Lichts zu begegnen und danken zu können!

Nehme ich aber auch Abschied von den Lesern meines Journals, so wird doch meine Theilnahme an den Wissenschaften nicht erkalten, sondern ich werde, so viel es meine Kräfte erlauben, meine chemischen Forschungen fortsetzen, und das, was sich mir Wichtiges ergeben sollte, in einem oder dem andern der vorhandenen Journale niederlegen, treu meiner alten Regel: *nulla dies abeat, quin linea ducta supersit, nec decet ignavum praeteriisse diem!*

Digitized by Google

Da die lange Reihe der Bände meines Journals, ungeachtet des raschen Fortschreitens der Wissenschaft, eine Menge Abhandlungen enthält, die nicht veralten und welche stets eine nützliche Lectüre junger Pharmaceuten bleiben werden, und da das Ganze ein Repertorium für einen bedeutenden Zeitabschnitt bildet: so dürfte es Manchem lieb seyn, sich in den Besitz dieses Werkes zu setzen, deshalb hat sich mein Herr Verleger entschlossen, durch einen billigen Preis die Anschaffung desselben zu erleichtern *).

Erfurt, im Januar 1834.

Dr. J. B. Trommsdorff.

---

*) Mit Vergnügen biete ich dazu die Hand und erkläre mich bereitwillig, vollständige Exemplare des nunmehr mit dem 27sten Bande geschlossenen Neuen Journals der Pharmacie, welches im Ladenpreise 61 Thlr. 12 gr. kostet, gegen 20 Thlr. baar, so wie den Besitzern unvollständiger Exemplare, zur Ergänzung derselben, jeden aus 2 Stücken bestehenden Band gegen 1 Thlr. baar zu erlassen

Von dem ältern Journal der Pharmacie sind nur noch die Bände 3 bis 26 einzeln zu haben, wovon ich jeden Band gegen 12 gr. abzulassen bereit bin.

F. Ch. W. Vogel,
als Verleger.

Digitized by Google

Nachschrift der Redaction der Annalen der Pharmacie.

Aus vorstehender Vorrede ersieht der geneigte Leser, dafs Herr Hofrath Trommsdorff die Redaction seines Journals, als besondere Zeitschrift, aufgegeben hat. Es wäre jedoch sehr zu bedauern, wenn auch der Name desselben völlig erlöschte.

Das öffentliche Versprechen des hochgefeierten Veterans, immer noch für die Wissenschaft und Kunst, welche ihm so Vieles verdankt, thätig zu wirken, und dessen gütige Zusicherung, uns seine und seines Herrn Sohnes Arbeiten für die Annalen zukommen zu lassen, ermunterte uns, ihn um die Mitredaction unseres Journals zu bitten. Aufs freundschaftlichste entsprach derselbe unserm Wunsche.

Es erscheint demnach unsere Zeitschrift von nun an, neben dem bisherigen Titel auf dem Umschlage, unter folgendem:

ANNALEN
DER
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	des	und des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker u. Chemiker,	*Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland*	*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*

von

Johann Bartholomä Trommsdorff, Rudolph Brandes, Philipp Lorenz Geiger und Justus Liebig.

Wir bitten alle verehrliche Mitarbeiter des bisherigen Trommsdorffschen Journals, uns ihre Beiträge gütigst zukommen zu lassen und unter der Addresse an die Redaction der Annalen der Pharmacie an uns oder die Verlagshandlung zu senden.

Digitized by Google

Durch diese Vereinigung der ältesten pharmaceutischen Zeitschrift mit den beiden jüngsten wird das Gesammt-Journal an Vollständigkeit gewinnen, eben so das Publikum, und wir unterzeichnete näheren Redactoren werden uns bemühen, durch gediegene Beiträge den praktischen und reinwissenschaftlichen Werth desselben möglichst zu erhöhen.

Die bisherige Einrichtung und Bedingungen der Annalen bleiben übrigens unverändert.

Heidelberg und Giefsen, im Juli 1834.

Ph. L. Geiger und *J. Liebig*.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XI. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber das Mercaptan

von
W. C. Zeise.

(Auszug aus der vom Verfasser für die Annalen uns mitgetheilten Original-Abhandlung.)

Herr Professor Zeise hat in Schweigger-Seidels Jahrbuch XLI S. 98 u. 170 die Entdeckung einiger neuen Schwefelverbingungen mitgetheilt, aus deren ausführlicher Untersuchung zwei bestimmt von einander unterschiedene neue Körper hervorgegangen sind. Die eine dieser Verbindungen, welche indifferent ist, hat er *Thialöl, Thialäther*, die andere, welche manche Eigenschaften der Schwefelcyanwasserstoffsäure besitzt, *Mercaptan* genannt.

Thialöl.

Wenn man eine weingeistige Auflösung von Schwefelleber (KS_5) oder KS_3 mit schwefelsäurehaltigem Weinöl zusammenbringt, so entsteht ein weinschwefelsaures Salz und die darüber schwimmende Flüssigkeit enthält einen schwefelreichen ölartigen Körper, der sich mit Wasser abscheiden läfst. Dieser Körper ist das Thialöl. Man erhält das Thialöl

Digitized by Google

ebenfalls, wenn man das Weinöl mit einer wässrigen Auflösung dieser Kaliumsulfüre schüttelt oder wenn letztere mit weinschwefelsauren Salzen destillirt werden. Die weinschwefelsauren Salze zerlegen sich damit bei erhöhter Temperatur in Thialöl und in schwefelsaure Salze.

Die Eigenschaften des Thialöls sind folgende: Es besitzt einen starken lauchartigen Geruch, sinkt im Wasser zu Boden und kann für sich oder mit Wasser ohne Veränderung destillirt werden; es besitzt eine schwach gelbliche Farbe und wird durch wässrige Alkalien nicht zersetzt; es geht mit Metalloxyden keine Verbindungen ein, wird aber von einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat, von der es leicht aufgenommen wird, nach einiger Zeit zerlegt, wobei sich eine Menge unterschwefligsaures Kali abscheidet.

Durch Destillation von weinschwefelsaurem Kali mit unterschwefligsaurem Kali entsteht ein dem Thialöl sehr ähnlicher Körper.

Wenn man anstatt der Kaliumsulfüre $K S_5$ und $K S_3$, gewöhnliches durch Glühen von Kohle mit Schwerspath erhaltenes Schwefelbaryum mit weinschwefelsauren Salzen destillirt, so entsteht neben dem Thialöl noch ein anderer Körper, der in seinen Eigenschaften durchaus von ihm abweicht. Dieser neue Körper ist das *Mercaptan*.

Mercaptan.

Am reichlichsten und mit weniger Thialöl verunreinigt wird diese neue Verbindung erhalten, wenn man zu ihrer Darstellung anstatt des gewöhnlichen Schwefelbaryums eine mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigte koncentrirte Auflösung von Schwefelbaryum nimmt. Man bringt zu diesem Zweck ein Theil krystallisirten weinschwefels. Kalk in eine Retorte, übergiefst ihn mit 5 $\frac{1}{2}$ Th. der möglichst concentrirten Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum

Digitized by Google

und erwärmt gelinde. Die Retorte ist mit einem Abkühlungsapparate verbunden, der mit Eis und Kochsalz möglichst kalt erhalten werden muſs.

Sobald das weinschwefelsaure Salz aufgelöst und die Temperatur auf 60° gestiegen ist, sieht man einen flüchtigen ätherartigen Körper in groſser Menge übergehen. Die Flüssigkeit in der Retorte wird trübe von schwefelsaurem Baryt, welcher sich abscheidet; sie wird schaumig und steigt leicht über. Man unterbricht die Destillation, sobald nur Wasserdämpfe übergehen.

Die gewonnene ätherische Flüssigkeit ist keineswegs rein, sie ist ein Gemenge von Thialöl und Mercaptan, von welchem sich das letztere in reinerem Zustande schon durch Rectification scheiden läſst. Das Mercaptan ist nämlich bei weitem flüchtiger als das Thialöl, woher es auch kommt, daſs bei einer Rectification des Gemenges der Siedpunkt des Rückstandes fortwährend steigt. Beide Körper können schon dadurch nicht leicht mit einander verwechselt werden, allein das Mercaptan unterscheidet sich von dem Thialöl noch durch andere sehr in die Augen fallende Eigenschaften. Das Thialöl sinkt im Wasser zu Boden, das Mercaptan schwimmt auf dem Wasser; das erstere verhält sich gegen Metalloxyde und Salze ganz und gar indifferent, das Mercaptan hingegen verwandelt Quecksilberoxyd und Goldoxyd unter sehr heftiger Erhitzung in weiſse salzähnliche krystallinische Körper, welch in Wasser unauflöslich sind. Kalium hat auf Thialöl keine Wirkung; in Mercaptan gebracht verbindet es sich damit zu einer weiſsen Masse, indem unter Aufbrausen Wasserstoffgas entwikkelt wird; eben so gibt die wässrige oder geiſsige Auflösung des Mercaptans mit Bleizuckerauflösung einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Die Fähigkeit des Mercaptans, mit Quecksilberoxyd eine feste Verbindung einzugehen, gab, nachdem man bemerkt

Digitized by Google

hatte, dafs es daraus wieder durch Schwefelwasserstoffsäure mit allen seinen Eigenschaften abgeschieden werden konnte, ein leichtes Mittel ab, um diesen Körper völlig rein und frei von Thialöl darzustelllen. Man verfährt zu diesem Zweck auf folgende Weise:

Nachdem das rohe Produkt der Destillation mit Wasser gewaschen und durch Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium von dem anhängenden Wasser befreit worden war, vermischt man es mit feinzerriebenem, von Salpetersäure freiem, rothem Quecksilberoxyd. Das Zugiefsen mufs nach und nach geschehen, denn die Mischung erhitzt sich sehr heftig, die Retorte ist deshalb mit einer kalt gehaltenen Vorlage oder Kühlgeräthschaft verbunden, so dafs das Mercaptan, welches durch die Wärme verflüchtigt wurde, nicht verloren geht.

Bei der Destillation des weinschwefelsauren Kalks mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum entwickelt sich fortwährend Schwefelwasserstoffgas, woher es kommt, dafs das Destillat, das rohe Mercaptan, reich an diesem Körper ist. Beim Vermischen desselben mit Quecksilberoxyd entsteht deshalb Schwefelquecksilber und Quecksilbermercaptid, während das Thialöl unverbunden bleibt. Man erwärmt die ganze Masse in der Retorte bis 114°; bei dieser Temperatur geht der gröfste Theil des Thialöls über; das Quecksilbermercaptid schmilzt schon bei 85°, es wird aus der Retorte ausgegossen, zerrieben und durch Waschen mit Weingeist von allem anhängenden Thialöl gänzlich gereinigt; man setzt das Waschen so lange fort, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr milchig getrübt wird.

Den anhängenden Weingeist vertreibt man durch Schmelzen und Erhitzen des Quecksilbermercaptids bei 100°, es wird sodann zu Pulver zerrieben mit grobem Quarzpulver gemengt in eine weite Glasröhre gebracht; durch gelindes Erwärmen

Digitized by Google

in einem Strome Schwefelwasserstoffsäure kann nun daraus völlig reines Mercaptan abgeschieden werden.

Die weite Glasröhre ist mit einem Kühlapparate verbunden und mit Wasser umgeben, welcher anfangs bis auf 50° erwärmt wird. Man muſs sich hüten, die Temperatur über 80° steigen zu lassen, denn bei einer höheren schmilzt oder backt die Quecksilberverbindung zusammen, wodurch der Zersetzung eine Grenze gesetzt ist. Das Vermischen mit Quarzpulver hat den Zweck, der zu zersetzenden Substanz eine gröſsere Oberfläche zu geben und das Zusammenbacken zu verhüten.

Das in der Vorlage gesammelte Mercaptan enthält überschüssigen Schwefelwasserstoff; es wird davon durch Zusatz von Quecksilbermercaptid, bis dieses nicht mehr schwarz wird, befreit, und zuletzt über Chlorcalcium rectificirt.

Das Mercaptan ist in reinem Zustande farblos und flüssig wie Aether, von geringerer Lichtzerstreuungskraft wie Schwefelkohlenstoff; sein specif. Gewicht bei 15° ist 0,842, sein Siedpunkt bei 28″ ist 61 — 63°, bei — 22° wird es noch nicht fest, es ist sehr brennbar, leicht entzündlich. Im Wasser ist es sehr wenig auflöslich, es bedarf dazu wenigstens 80 — 100 Theile; Weingeist und Aether lösen es in jedem Verhältnisse, aus der geistigen Auflösung wird es zum Theil durch Wasser gefällt.

Die wäſsrige oder geistige Auflösung des Mercaptans verhält sich völlig indifferent gegen Probefarben, demohngeachtet zerlegt es mehrere Salze und Chloride. Die wässrige oder geistige Auflösung schlägt Platinchlorid blaſsgelb, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxyd weiſs, Kupfer blaſsgelb, essigsaures Blei gelb nieder und bei einem Ueberschusse von Mercaptan bleibt in diesen Flüssigkeiten kein Metall mehr zurück.

In seiner Wirkung auf Oxyde zeigt das Mercaptan einen

Digitized by Google

auffallenden Unterschied: auf Kalk wirkt es nicht, auf Kupferoxyd nur langsam, Bleioxyd wird davon zu einer gelben voluminösen Masse erweicht, mit Goldoxyd tritt, selbst wenn es mit Weingeist vorher verdünnt worden, eine solche Erhitzung ein, dafs sie zuweilen bis zur Entzündung geht, gegen Silberoxyd verhält es sich ebenso, seiner Wirkung auf Quecksilberoxyd ist schon Erwähnung geschehen, mit Kalihydrat in der wässrigen oder geistigen Lösung zusammengebracht geht es keine Verbindung ein.

Schwefel und Phosphor werden davon aufgelöst, Jod ebenfalls zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die durch Waschen mit Wasser wieder klar und farblos wird, wobei aber eine Portion Mercaptan verschwindet.

Bringt man Kalium mit einem Ueberschufs von Mercaptan zusammen, so entsteht unter Erhitzung und beständiger Entwickelung eines Gases eine weifse Salzmasse. Das Gas, was hierbei frei wird, ist reines *Wasserstoffgas*.

Leitet man ferner über trocknes Quecksilberoxyd, was in einer Glasröhre liegt, Dämpfe von Mercaptan, so bildet sich *Wasser* und das Quecksilberoxyd wird in den mehr erwähnten weifsen krystallinischen Körper verwandelt.

Daraus geht denn hervor, dafs das Mercaptan eine Wasserstoffverbindung, ähnlich den Wasserstoffsäuren ist, deren Radikal sich in den obigen Versuchen mit den Metallen vereinigt hat; bei Anwendung des Kaliums ist der Wasserstoff frei geworden und bei dem Quecksilberoxyd ist das entstandene Wasser das Produkt der Verbindung seines Sauerstoffs mit dem Wasserstoff des Mercaptans. Das Radikal, welches mit Wasserstoff das Mercaptan bildet, hat Zeise *Mercaptum*, und seine Verbindung mit Metallen *Mercaptide* genannt. Die Analyse des Quecksilbermercaptids hat über die Zusammensetzung des Mercaptums völligen Aufschluſs gegeben.

Digitized by Google

Es ist von 100 Theilen Quecksilbermercaptid erhalten worden:

Quecksilber	62,395
Schwefel	19,666
Kohlenstoff	14,733
Wasserstoff	3,008

Daraus ergibt sich denn, dafs das Mercaptum keinen Sauerstoff enthält. Berechnet man diese Zahlen in Atomverhältnisse, so erhält man

			in 100 Theilen:
1 At.	Quecksilber	1265,822	62,1630
2 »	Schwefel	402,330	19,7580
4 »	Kohlenstoff	305,750	15,0148
10 »	Wasserstoff	62,398	3,0642
		2035,200	

Das Atomgewicht des Mercaptums ist darnach 770,476 und in 100 Theilen enthält es:

Kohlenstoff	39,6829
Wasserstoff	8,0986
Schwefel	52,2185

Die Analyse des Goldmercaptids gab einen zweiten Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung des Mercaptums.

Das Quecksilberoxyd wird durch Mercaptan in Wasser und Quecksilbermercaptid ($C_4 H_{10} S_2 + Hg$) und dieses durch Schwefelwasserstoffsäure $S H_2$ in Schwefelquecksilber $S Hg$ und in Mercaptan zerlegt; es geht daraus hervor, dafs das Mercaptan eine dem Schwefelwasserstoff und Wasser entsprechende Menge Wasserstoff enthalten mufs und zwar ist seine Formal $C_4 H_{10} S_2 + H_2$ und seine Zusammensetzung darnach berechnet:

Kohlenstoff	39,05049
Wasserstoff	9,56345
Schwefel	51,38606
	100

Sein Atomgew. wird darn. durch die Zahl 782,955 ausgedrückt.

Digitized by Google

Mercaptide.

Quecksilbermercaptid. Man kann sich zur Darstellung dieser Verbindung entweder des reinen oder thialölhaltigen Mercaptans bedienen. Am besten reibt man das Quecksilberoxyd mit Wasser fein ab und bringt es nach und nach in die geistige Auflösung des Mercaptans; der starken Wärmeentwickelung wegen backt es leicht zusammen, was man zu verhüten suchen mufs. Durch Waschen mit Weingeist wird das anhängende Thialöl hinweggenommen.

Durch Schmelzen vom Weingeist befreit, ist es nach dem Erkalten farblos krystallinisch wie geschmolzenes chlorsaures Kali, fettig und weich anzufühlen. Beim Zerschneiden und Zerreiben zähe, von schwachem Geruch; es schmilzt und gesteht langsam wie Talg bei 85—87°, es läfst sich entzünden und löst sich in Alkohol in geringer Menge auf.

In erhöhter Temperatur in einer Retorte erhitzt wird es zersetzt, es verbreitet einen eigenthümlichen erstickenden Geruch, die Masse wird unter Abscheidung von Quecksilber schwarz; bei 130 bis 175° destillirt ein farbloser öliger Körper über, bei einer höheren Temper. erhebt sich ein schwefelhaltiger Körper, zuletzt sublimirt eine dunkel schwarzrothe Masse und es bleibt kein Rückstand. Das farblose ölige Destillat besitzt alle Eigenschaften von Thialöl. Durch Sieden mit Kalilauge wird das Quecksilbermercaptid nicht zersetzt; concentrirte Sauerstoffsäuren, aufser Salpetersäure, von der es mit Heftigkeit und unter Bildung eines öligen Produkts zerlegt wird, greifen es nicht an, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, welche von Kali weifsgelb ohne Spur von Oxyd gefällt wird. Königswasser zerlegt es ebenfalls unter Bildung von Chlorschwefel und eines ungemein erstickenden Dampfes.

Schmelzendes Quecksilbermercaptid wird von metallischem Blei theilweise zersetzt, indem sich Bleimercaptid

Digitized by Google

und Bleiamalgam bildet. Versuche, durch Schmelzen mit Schwefel das Radikal Mercaptum darzustellen, gelangen nicht; gemengt mit Quecksilberchlorid schmilzt es damit beim Erwärmen leicht zusammen und gibt bei höherer Temperatur eine farblose, dünnflüssige ätherische Flüssigkeit, verschieden von dem Mercaptan, welche Chlor enthalten muſs, denn es scheidet sich bei dieser Zersetzung metallisches Quecksilber ab; es bleibt eine zusammengeschmolzene Masse zurück, die sich in lange Fäden ziehen läſst.

Goldmercaptid. Durch Vermischen einer sehr verdünnten Lösung von Mercaptan in Weingeist mit einer ebenfalls verdünnten geistigen Auflösung von Goldchlorid erhält man einen voluminösen schleimigen weiſsen Niederschlag, welcher zu einer glanzlosen nicht krystallinischen harten Masse, ähnlich dem Thonerdehydrat, austrocknet. Dem Licht und der Luft ausgesetzt erleidet es keine Veränderung; es wird vom Wasser und Weingeist nicht aufgenommen. Kalilauge, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure üben in der Kälte darauf keine Wirkung aus, durch Salpetersäure wird es zersetzt, ferner durch Schwefelwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien.

Im trocknen Zustande ist es wasserfrei und liefert bei höherer Temp. in einer Retorte erhitzt, ohne zu schmelzen, ein klares farbloses oder schwach gelbliches ölartiges Destillat; es bleibt metallisches Gold zurück und man bemerkt keine Gasentwickelung oder sonst eine Erscheinung, die auf ein drittes Produkt schlieſsen lieſse. Daraus schien denn hervorzugehen, daſs der erhaltene ölige Körper reines Mercaptum sey; allein mit Kalium bildete es kein Mercaptid, es entsteht damit zusammengebracht ein Aufbrausen und eine Art von Verbindung, deren Eigenschaften aber von denen des Kaliummercaptids verschieden waren.

Kaliummercaptid. Kalium in Mercaptan gebracht verbin-

Digitized by Google

det sich damit unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Durch Erwärmen kann man das überschüssige Mercaptan leicht von dem Kaliummercaptid trennen; es stellt eine weifse glanzlose körnige Masse dar, welche für sich schon bei 100° zerlegt wird. Im Wasser ist es leicht und in Menge löslich, Weingeist nimmt weniger davon auf. Beide Auflösungen schmecken und reagiren stark alkalisch, nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, hören diese Auflösungen auf, Bleisalze gelb niederzuschlagen. Diese Verbindungen zerlegen sich demnach sehr leicht; die Auflösung des Kaliummercaptids wird durch Säuren unter heftigem Aufbrausen zersetzt; was sich hierbei entwickelt, wurde nicht untersucht. Nach dem Glühen bleibt Kohle und Schwefelkalium.

Bleimercaptid. Durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bleizucker mit Mercaptan entsteht diese Verbindung in Gestalt eines gelben krystallinischen Niederschlags; zuweilen ist er grofsblättrig, glänzend oder nadelförmig, allein an der Luft verwandeln sich diese Krystalle sehr schnell in eine verworrene aus feinen seidenartigen Nadeln bestehenden Masse. Salpetersaures Blei wird nur von Kaliummercaptid gefällt.

Allgemeine Betrachtungen über die Zusammensetzung des Mercaptans.

Die Erscheinungen, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung von Mercaptan auf Metalloxyde und Kalium, so wie bei der Zerlegung der Mercaptide durch Schwefelwasserstoffsäure zeigen, lassen sich vollkommen durch die Annahme erklären, dafs dieser Körper die Verbindung eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff u. Schwefel nach der Formel $C_4 H_{10} S_2$ zusammengesetzten Radikals mit 2 Atomen Wasserstoff ist,

Digitized by Google

in seinen übrigen Verbindungen werden diese 2 At. Wasserstoff durch ein Aequivalent Metall ersetzt. Dieses Verhalten, obgleich der Ausdruck von Thatsachen, schliefst aber einige andere Vorstellungsarten nicht aus, die mit der Theorie über die Constitution des Aethers in innigem Zusammenhange stehen müssen. Man wird nämlich leicht bemerken, dafs das Mercaptan genau zusammengesetzt ist wie Alkohol, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Alkohol ist = 4 C + 12 H + 2 O
Mercaptan = 4 C + 12 H + 2 S

Auf eine ähnliche Art läfst sich das Mercaptum mit dem Holzgeiste vergleichen:

Holzgeist . . 4 C + 10 H + 2 O
Mercaptum . 4 C + 10 H + 2 S

Es ist nun klar, dafs wenn der Alkohol als das Hydrat von Kohlenwasserstoff $C_4 H_8 + 2 H_2 O$ mit Wasser betrachtet wird, das Mercaptan eine ähnliche Constitution haben mufs: darnach ist es nämlich $C_4 H_8 + 2 H_2 S$. Nach der Bd. IX S. 1 dieser Annal. entwickelten Ansicht ist der Aether das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals $C_4 H_{10} + O$ u. der Alkohol das Hydrat dieses Oxyds $C_4 H_{10} O + H_2 O$; die erste Ansicht setzt voraus, dafs aller Sauerstoff verbunden mit Wasserstoff zu Wasser darin enthalten ist, während nach der andern nur 2 Atome Wasserstoff mit Sauerstoff als Wasser zugegen sind.

Die Mercaptum-Verbindungen scheinen nun die neue Ansicht von der Constitution des Aethers und Alkohols vollständig zu rechtfertigen. Wir haben in dem Mercaptan eine Verbindung von $C_4 H_{12} S_2$, aber 2 Atome Wasserstoff sind darin jedenfalls auf eine andere Art gebunden als die übrigen 10 Atome, denn diese 2 At. Wasserstoff können durch Metalle vertreten werden. Mit 1 At. Schwefel zu Schwefelwasserstoff vereinigt, vertritt dieser Wasserstoff die Stelle des Wassers in dem Alkohol, während mit dem Radikal des

Digitized by

Aethers der Sauerstoff durch eine entsprechende Menge Schwefel ebenfalls vertreten ist. Diese Verbindung läfst sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\text{Alkohol} = C_4\ H_{10}\ O + H_2\ O$$
$$\text{Mercaptan} = C_4\ H_{10}\ S + H_2\ S$$

Das eigentliche Radikal dieser Verbindungen ist darnach $C_4\ H_{10}\ S$ und die Metallverbindungen sind $C_4\ H_{10}\ S + M\ S$.

Man weifs, dafs die Schwefelblausäure und ihre Verbindungen auf eine ganz ähnliche Weise betrachtet werden kann und dafs die Frage, ob das Metall hierin in der That mit Schwefel verbunden ist oder nicht, mit Gewifsheit nicht entschieden werden kann. In den sogenannten eisenblausauren Salzen beobachten wir durchaus ähnliche Erscheinungen. Das Schwefelmetall ist in den Mercaptiden auf eine ganz ähnliche Art gebunden wie das Wasser in dem Alkohol, so dafs man diese Verbindungen mit den Schwefelsalzen ebensowenig vergleichen kann als den Alkohol mit den gewöhnlichen Hydraten. Das Verhalten der Mercaptide gegen Säuren zeigt zum wenigsten, dafs es eine ganz besondere Art von Salzen ist.

Man kann kaum daran zweifeln, dafs der ölige Körper, den die trockne Destillation der Goldverbindung liefert, in seiner Zusammensetzung mit dem was Zeise Mercaptum nennt, identisch ist, allein er ist indifferent und besitzt keineswegs die Eigenschaften eines Radikals, was er der oben erwähnten Ansicht zufolge in der That nicht seyn kann. Durch die Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium wird ebenfalls ein Körper abgeschieden, der die nämliche Zusammensetzung besitzt wie das Radikal der Schwefelblausäure; dieser Körper verhält sich aber gegen Kalium ebenfalls nicht so, wie sich von ihm erwarten liefse, wenn er das Radikal wäre.

Was die Entstehung des Mercaptans aus $Ba\ S + S\ H_2$ betrifft, so scheint sie sehr einfach zu seyn; durch die Zer-

Digitized by Google

setzung mit $SO_3 + C_4 H_{10} O + H_2 O$ oxydirt sich auf der einen Seite das Baryum des Schwefelbaryums auf Kosten des Sauerstoffs im Aether, während der Schwefelwasserstoff die Stelle des Wassers vertritt $SO_3 BaO + C_4 H_{10} S + S H_2$. Bei Anwendung von gewöhnlichem mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelbaryum, welches wie man weifs doppelt Schwefelbaryum enthält, entsteht neben Mercaptan noch Thialöl; letzteres wird allein gebildet, wenn man anstatt Schwefelbaryum die höheren Schwefelungsstufen des Kaliums nimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs vermittelst reinen Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums ein von Thialöl freies Mercaptan erhalten werden würde und dafs die Entwickelung von Schwefelwasserstoffsäure, welche Zeise beobachtet hat, lediglich von der höheren Schwefelungsstufe des Baryums und der Bildung des Thialöls abhängig ist. Man sollte darnach glauben, dafs das Thialöl weiter nichts als eine höhere Schwefelungsstufe des Aetherradikals, vielleicht $C_4 H_{10} S_3$ sey, allein Zeise hat in einem Versuche, auf welchen er übrigens keinen Werth legt, eine grofse Menge Sauerstoff darin gefunden. Wenn übrigens die ölartige Flüssigkeit, welche die Destillation von Quecksilbermercaptid liefert, in der That Thialöl ist, mit welchem sie alle Eigenschaften gemein hat, so kann dieser Körper keinen Sauerstoff enthalten.

Ueber die Zusammensetzung des Thialöls und der durch Destillation des Goldmercaptids erhaltenen Flüssigkeit hat Hr. Professor Zeise keine Versuche angestellt; eine Analyse dieser Produkte wäre aber für die Bildung und Constitution des Mercaptans unendlich wichtiger und lohnender gewesen als die aufserordentlich weitläuftige Untersuchung der Mercaptide, die darüber keinen Aufschlufs geben konnten. Ich glaube Herrn Zeise darauf aufmerksam machen zu müssen, wie sehr seine gediegenen und meisterhaften Untersuchungen durch das Ausspinnen und Beschreiben von Versuchen, die

Digitized by Google

kein Resultat gegeben haben, an Interesse verlieren. Man denke sich jede chemische Verbindung auf die nämliche Art behandelt und die colossalste Geduld wird die Flucht ergreifen. *J. L.*

Ueber die Darstellung des Mercaptans und den Schwefelcyanäther

von

Justus Liebig.

Der eigenthümliche Geruch des Mercaptans oder Thialäthers, welcher der Beschreibung nach mit dem des Schwefelcyanäthers grofse Aehnlichkeit besitzen mufste, veranlafste mich, beide darzustellen, um sie in ihren Eigenschaften mit einander vergleichen zu können. Ich habe in dem vorhergehenden Auszuge die Vermuthung ausgesprochen, dafs bei Anwendung von reinem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und weinschwefelsauren Salzen man reines Mercaptan, ohne Beimischung von Thialäther erhalten müsse, indem letzterer wie es mir schien, seine Entstehung lediglich dem Vorhandenseyn von doppelt Schwefelbaryum in dem gewöhnlichen Schwefelbaryum verdanke. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt.

Es wurde Kalilauge von 1,28 bis 1,3 spec. Gewicht mit Schwefelwasserstoffsäure vollständig gesättigt und diese Flüssigkeit in einer Retorte mit ihrem gleichen Volum einer Auflösung von weinschwefels. Kalk von demselben Concentrationsgrade vermischt. Die Retorte safs in einem Wasserbade und war mit einer sehr einfachen Abkühlungsgeräthschaft verbunden, deren Abbildung Geiger in seinem Handbuche der Pharmacie, 4te Auflage Tab. II fig. 16 A, aufgenommen hat.

Digitized by Google

Sobald das Wasser in dem Wasserbade zum Sieden kam, destillirte Mercaptan mit etwas Wasser über. Die Mischung in der Retorte kam in ein schwaches Aufwallen, ohne im Geringsten zu schäumen; es entwickelte sich nur unbedeutend Schwefelwasserstoffsäure und nur im Beginnen der Destillation, und alles Mercaptan wurde erhalten, ohne dafs eine höhere Temperatur nöthig gewesen ist. Nachdem man nämlich später die Retorte aufs freie Feuer gesetzt hatte, wurde durch fortgesetztes Sieden die Menge des vorher im Wasserbade erhaltenen Mercaptans nicht vermehrt. Die Ausbeute ist sehr bedeutend gewesen.

Das Mercaptan, welches ich nach dem eben beschriebenen Verfahren erhalten hatte, wurde durch Rectification über Quecksilbermercaptid vom anhängenden Schwefelwasserstoff und durch Digestion mit Chlorcalcium vom anhängenden Wasser befreit; es besafs alle Eigenschaften, die Zeise dem reinsten zuschreibt, sein Geruch ist durchdringend lauchartig ätherisch, sein spec. Gewicht wurde bei 21° zu 0,835 gefunden. Sonderbarerweise fand ich aber in dem Siedpunkte einen auffallenden Unterschied, denn für sich oder mit Wasser mit Zusatz von etwas Platindrath erwärmt kam es schon bei 36,2° C., bei 27″ 7‴ 8 B., ins Sieden, und behielt diese Temperatur bis zur Verdampfung des letzten Tropfens bei. Ich habe in diesem Versuche mehrere Unzen in einer tubulirten Retorte rectificirt, in deren Tubulus ein vortrefflicher Thermometer von Collardeau eingepafst war. Zeise gibt für den Siedpunkt 62 — 63° an; wenn nur 63° angegeben wäre, würde ich eine Versetzung der Ziffern im Abdruck vermuthen, was ich übrigens noch jetzt für sehr wahrscheinlich halte. Ich bin dieser Abweichung wegen zu einer Analyse des Mercaptans veranlafst worden. Aufserdem dafs sie beweist, dafs der angegebene Weg das Mercaptan völlig rein und frei von Thialäther lie-

Digitized by

fert, schien sie mir auch noch aus dem Grunde nicht ohne Interesse zu seyn, weil Zeise nur den an Quecksilber gebundenen Stoff analysirt hat und eine direkte Bestätigung der vollkommnen Richtigkeit seiner Schlüsse nicht überflüssig genannt werden kann.

Nachdem ich mich durch einen directen Versuch überzeugt hatte, dafs beim Durchtreiben des Dampfes von Mercaptan über glühendes Kupferoxyd nur Kohlensäure und Wasser und keine Spur von schwefliger Säure gebildet wird, habe ich diesen Körper auf die gewöhnliche Weise in dem von mir beschriebenen Apparate der Verbrennung unterworfen. Zum Ueberfluſs habe ich das Gas vorher durch eine mit braunem Bleioxyd gefüllte Röhre geleitet. Vom 0,500 Grm. wurden 0,713 Kohlensäure und 0,436 Wasser erhalten, entsprechend einer Zusammensetzung von

		berechnet	gefunden
4 At.	Kohlenstoff	305,748	39,050	39,26
12 »	Wasserstoff	74,878	9,563	9,63
2 »	Schwefel	402,330	51,386	51,11
		782,956	100	100

Zeise hat es einer Kälte von — 22° ausgesetzt, ohne dafs es fest wurde; bei seiner Verdampfung an der Luft mufs demnach ein noch höherer Kältegrad hervorgebracht werden, denn wenn ein Tropfen Mercaptan an einer sehr dünnen Glasspitze in der Luft schwebend erhalten und die Verdampfung durch einen schwachen Luftstrom beschleunigt wird, so sieht man es zu einer butterartigen weichen blättrigen Masse erstarren, welche nach einigen Augenblicken schmilzt und ebenfalls verschwindet.

Mit Kupferoxyd scheint sich das Mercaptan in starker Wärme sehr leicht verbinden zu können; ich habe gesehen, dafs beim Durchtreiben seines Dampfes über sehr heifses,

Digitized by Google

aber nicht glühendes Oxyd, eine weifse krystallinische Masse entstand, während Wasser in Menge frei wurde.

Wenn man Quecksilberoxyd in Mercaptan bringt, so entsteht ein Zischen und eine Wärmeentwickelung, wie wenn man conc. Schwefelsäure in Wasser gieſst. War das Mercaptan vorher in Weingeist gelöst, so scheidet sich beim Erwärmen und bei Zusatz von hinreichendem Quecksilberoxyd eine ölartige schwere durchsichtige farblose Flüssigkeit ab, welche geschmolzenes Quecksilbermercaptid ist. Es geht aus Zeises Versuchen hervor, daſs wenn dem Mercaptan Thialöl beigemischt war, dieses hierbei vollständig in Weingeist aufgelöst zurückbleiben muſs. Diese Flüssigkeit enthielt aber kein Thialöl oder nur eine unmerkbare Menge, denn sie gab mit Wasser vermischt eine Trübung, welche nicht durch einen öligen Körper, sondern durch aufgelöstes Quecksilbermercaptid veranlaſst wurde. In der Absicht nun, das gebildete Quecksilbermercaptid vom beigemischten Thialöl zugleich zu befreien, habe ich es mehrmal mit 80procentigem Weingeist ausgekocht; die ersten Abkochungen lieferten beim Erkalten eine Menge Krystalle, so daſs sie ganz erstarrte. Ich habe diese Auflöslichkeit anfänglich dem beigemischten Thialöl zugeschrieben, allein die 7te oder 8te Abkochung verhielt sich wie die erste und es gelang zuletzt, alles Quecksilbermercaptid aufzulösen und krystallisirt zu erhalten. Nach einer ungefähren Schätzung löst sich 1 Theil Quecksilbermercaptid in 12 — 15 Theilen kochendem Weingeist auf. Dies scheint mir selbst das beste Mittel zu seyn, um das Quecksilbermercaptid ganz rein zu haben. Die kochend heifse geistige Lösung gesteht beim langsamen Erkalten zu weichen sehr glänzenden Blättern, welche trocken den Glanz von polirtem Silber haben. Die Krystallblättchen sind durchsichtig, farblos und schmelzen bei 85° zu einer klaren kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit.

Digitized by Google

Bei der Darstellung des Schwefelcyanäthers, dessen Existenz mir nach früheren Erfahrungen über die ausnehmend leichte Zersetzbarkeit der Schwefelcyanwasserstoffsäure (diese Annalen X S. 4) sehr zweifelhaft erschien, habe ich mich überzeugt, dafs diese ölige Flüssigkeit, wenn sie über etwas Kalk rectificirt worden ist, wodurch sie von aller anhängenden Schwefelcyanwasserstoffsäure befreit wird, kein Schwefelcyan oder eine ähnliche Stickstoffverbindung enthält, sondern dafs aller Stickstoff der Schwefelblausäure als Ammoniak in Verbindung mit Schwefelsäure zurückbleibt. Dieser Körper ist eine Verbindung, ähnlich dem Thialöl, allein so wie man sie erhält, scheint sie Schwefelkohlenstoff beigemischt zu enthalten. Mercaptan enthält der sogenannte Schwefelcyanäther keine Spur; er gibt mit essigs. Blei und Quecksilberoxyd keine der Reactionen, die das erstere so sehr auszeichnen. Sein Geruch ist durchaus nicht durchdringend oder lauchartig, sondern mehr stinkend zwiebelartig. Der Beimischung von Schwefelkohlenstoff mag es zuzuschreiben seyn, dafs er mir auch von Thialöl einigermafsen verschieden zu seyn schien.

Ueber eine neue Verbindung des Jods mit Sauerstoff, Ueberjodsäure,

von

F. Ammermüller und G. Magnus.

Man kennt bekanntlich 3 Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, welche alle Eigenschaften von Säuren besitzen; die eine ist die Säure in den Bleichsalzen, die andere die Chlorsäure und die dritte die von Stadion entdeckte Ueberchlorsäure. Das relative Verhältnifs des Sauerstoffs ist in diesen Säuren wie 3 : 5 : 7.

Digitized by Google

Von dem Jod, in seinem Verhalten dem Chlor so ähnlich, kannte man zeither nur eine Verbindung mit Sauerstoff, nämlich die Jodsäure, welche in ihrer Zusammensetzung der Chlorsäure entspricht; sie enthält nämlich ebenfalls 5 Atome Sauerstoff auf 2 At. Jod. Mitscherlich hat allerdings die Bildung von jodigsauren Salzen wahrscheinlich gemacht, mit Gewifsheit liefs sich aber die Existenz einer jodigen Säure nicht darthun, weil sich diese Salze ganz wie Doppelsalze von jodsaurem Salz mit Jodmetall verhalten; Weingeist löst z. B. Jodnatrium daraus auf und hinterläfst jodsaures Natron. Eine höhere Oxydationsstufe des Jods als die Jodsäure kannte man zeither nicht. Magnus und Ammermüller haben nun neuerlich eine Jodsäure entdeckt, welche auf 2 At. Jod 7 Atome Sauerstoff enthält und die mithin eine der Ueberchlorsäure analoge Zusammensetzung besitzt. Die Veranlassung zu dieser schönen Entdeckung gab die Darstellung von jodsaurem Natron, nach der Methode welche in dem Magazin für Pharmacie XXXIV p. 30 angegeben ist. Es wird nämlich darnach durch ein Gemenge von Jod und Wasser so lange Chlorgas geleitet, bis das Jod vollständig aufgelöst ist, man setzt alsdann kohlensaures Natron zu der Flüssigkeit, wodurch ein bedeutender Niederschlag von Jod entsteht, der durch wiederholtes Hineinleiten von Chlor wieder aufgelöst wird. Dies wird so lange fortgesetzt, bis beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron die Flüssigkeit ganz klar bleibt.

In den Versuchen von Ammermüller und Magnus war mehr kohlensaures Natron zugesetzt worden als zur Neutralisation erforderlich war, und da die Flüssigkeit noch gefärbt schien, so liefs man, gröfserer Sicherheit halber, einen Ueberschufs von Chlor hineinströmen. Man bemerkte nun beim Abdampfen dieser Flüssigkeit, dafs sie trübe wurde und ein weifses schweres glänzendes krystallinisches Pulver absetzte, welches trocken, auf glühende Kohlen geworfen

Digitized by

verpuffte; die nähere Untersuchung dieses Körpers zeigte, dafs er aus Natron und der neuen Ueberjodsäure zusammengesetzt sey. Die Zusammensetzung der Ueberjodsäure liefs sich leicht durch die Menge Sauerstoff ermitteln, die eine gegebene Quantität eines überjodsauren Salzes bei dem Glühen lieferte, denn diese Salze zerlegen sich durch die Wärme genau wie die überchlorsauren Salze in Jodmetall und in Sauerstoffgas. Auf diese Weise zersetzt lieferten 1,5638 Grm. neutrales überjodsaures Silberoxyd 252 C. C. Sauerstoffgas bei 22,6° C. und 337''' B. Der Rückstand war sehr schmelzbar ganz unauflöslich in Salpetersäure, er war ganz reines Jodsilber; sein Gewicht betrug 1,22 Grm. Dieses Salz bestand mithin in 100 Theilen aus:

Jodsilber	78,578		Jod	42,328		Jod	42,328
Sauerstoff	21,249	=	Silber	36,250	=	Silber	36,250 } Oxyd
	99,827		Sauerst.	21,422		Sauerst.	2,683
				100		Sauerst.	18,739
							100

Beim Glühen des überjodsauren Silberoxyds erhält man neben dem Sauerstoff der Jodsäure den Sauerstoff des Silberoxyds, beide sind in den durch die Analyse erhaltenen 21,422 p. c. begriffen; zieht man davon den Sauerstoff ab, der mit dem Silber zu Oxyd verbunden war, 2,683, so bleiben 18,739 Sauerstoff, die der Ueberjodsäure angehören; beide verhalten sich zu einander wie 1 : 7. Darnach enthält mithin die Ueberjodsäure 7 Atome Sauerstoff und ihre Zusammensetzung ist:

			in 100 Th.
2 At	Jod	= 1578,290	69,286
7 »	Sauerstoff	= 700,000	30,714
		2278,290	100

Die Ueberjodsäure ist eine im concentrirten Zustande sehr saure, etwas metallisch schmeckende Flüssigkeit; sie kann in

Digitized by Google

der wässrigen Lösung bis zum Kochen ohne Zersetzung erhitzt werden. Beim gelinden Abdampfen krystallisirt sie leicht, die Krystalle sind luftbeständig. In einer höheren Temperatur werden sie zerlegt in Sauerstoff und Jodsäure, welche zuletzt ebenfalls in Jod und Sauerstoff zerfällt. Chlorwasserstoffsäure zerlegt sie in Chlor und Chlorjod. Die Ueberjodsäure bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die eine den überchlorsauren entspricht; in dieser verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 7 : 1, in der andern ist der Sauerstoff der Basis doppelt so grofs, das Verhältnifs ist nämlich wie 7 : 2.

Ueberjodsaure Salze.

Ueberjodsaures Kali, neutrales. Zur Darstellung dieses Salzes nimmt man eine Auflösung von jodsaurem Kali, vermischt sie mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali und leitet nun so lange Chlorgas durch diese Mischung, bis nichts mehr aufgenommen wird; es schlägt sich in kleinen weifsen schwerlöslichen Krystallen nieder, welche in Hinsicht auf ihr äufseres Ansehen, dem überchlorsaurem Kali ähnlich sind. Das Salz enthält kein Wasser und hinterliefs beim Glühen Jodkalium. Eine analytische Bestimmung des Rückstandes und des entwickelten Sauerstoffgases bestätigte die durch die Analyse des Silbersalzes gefundene Zusammensetzung der Uberjodsäure.

Basisches überjodsaures Kali. Man erhält dieses Salz sehr leicht, wenn das vorhergehende neutrale überjodsaure Kali mit Kalihydrat vermischt und abgedampft wird; es bildet weifse Krystalle, welche beim Glühen Sauerstoff entwikkeln und ein Gemenge von Kali und Jodkalium hinterlassen.

100 Theile Salz lieferten 77,735 Jodkalium und Kali und 22,188 Sauerstoff. Wenn es nach der Formel $J_2 O_7 + 2 KO$ zusammengesetzt ist, würde es der Rechnung nach 76,866

Digitized by Google

Jodkalium und Kali, sodann 23,134 Sauerstoff geliefert haben. Dies läfst nun aber einen Wassergehalt des Salzes, da weitere Versuche darüber nicht angestellt wurden, in Ungewifsheit. Wenn das Salz nämlich aus 1 At. Ueberjodsäure, 2 At. Kali und 1 At. Wasser zusammengesetzt wäre, so würde nach dem Glühen ein Gemenge von Jodkalium mit Kali*hydrat* zurückbleiben, und zwar von beiden zusammen 77,3 für 100 Theile Salz, was von dem Versuche weniger abweicht als die Rechnung.

Basisches überjodsaures Natron. Das Salz, welches zur Entdeckung der Ueberjodsäure Veranlassung gegeben hat, erhält man, wie früher bemerkt worden ist, indem man durch ein Gemenge von jodsaurem und kohlensaurem Natron Chlorgas leitet; am reichlichsten bildet es sich in diesem Falle, wenn die Auflösung heifs erhalten wird; es entsteht ebenfalls durch Erhitzen von jodsaurem Natron mit chlorigsaurem Natron, dieses letztere scheint auch in dem vorhergehendem Wege seine Bildung zu bedingen. Anstatt des kohlensauren Natrons kann man auch Aetznatron nehmen. Die Formel für seine Zusammensetzung ist

$$J_2\ O_7 + 2\ Na\ O + 3\ H_2\ O$$

Das basische überjodsaure Natron ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heifsem löst es sich leichter; es besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, dafs es erst in der Weifsglühhitze seinen Sauerstoff vollständig fahren läfst. Bei gewöhnlicher Glühhitze entweichen 10,258 p. c. Krystallwasser und von den darin enthaltenen 8 Atomen Sauerstoff nur 6 Atome; es müssen danach 2 Atome mit Jodkalium und Natriumoxyd verbunden zurückbleiben; dieser Rückstand mufs mithin enthalten:

$$2\ J + 2\ Na + 3\ O$$

Man kann ihn nach Magnus und Ammermüller betrachten als eine Verbindung von Jodoxyd mit 2 At. Natron

Digitized by Google

oder als ein Gemenge von Jodnatrium mit einer aus 2 At. Jod und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzten jodigen Säure, verbunden mit 3 At. Natron.

Am wahrscheinlichsten ist dieser Rückstand ein Gemenge von Jodnatrium mit Natriumhyperoxyd nach der Formel

$$(2\,J + Na) + (Na + 3\,O)$$

Nach dieser Formel enthielte das Natriumhyperoxyd 3 At. Sauerstoff, ähnlich dem Kaliumhyperoxyd; es ist Davy, Gay-Lussac und Thenard nicht gelungen, das Natrium mit mehr als 2 At. Sauerstoff zu verbinden. Die Ursache kann darin liegen, dafs dieses Hyperoxyd sehr wenig schmelzbar ist und dafs deswegen ein Theil des Natriumoxyds der Verbindung mit Sauerstoff entgeht. Es wäre in allen Fällen sehr sonderbar, wenn in der beschriebenen Zersetzung, wo die günstigsten Umstände zur Bildung des Hyperoxyds vorhanden sind, die Entstehung desselben ausbleiben sollte. Dafs sich die Kaliverbindung auf eine andere Weise verhält, kann von einem Wassergehalt herrühren.

Dieses Verhalten mag nun seyn wie es wolle, der Rückstand besitzt folgende Eigenschaften: er zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und scheidet Jod auf seiner Oberfläche ab. In kaltem Wasser ist er schwer, in heifsem leichter löslich; bei seiner Auflösung in heifsem Wasser wird jodsaures Natron gebildet. Die Auflösung in kaltem Wasser färbt rothes Lakmuspapier blau und bleicht es allmählig. Durch Kochen verliert sie diese Eigenschaft, indem sich jodsaures Natron bildet. Durch Auflösen des basischen überjodsauren Natrons in wässriger Ueberjodsäure erhält man das neutrale Salz; es unterscheidet sich von dem entsprechenden Kalisalze durch seine Leichtlöslichkeit; die Krystalle verändern sich nicht an der Luft.

Digitized by

Ueberjodsaures Silberoxyd. Die Ueberjodsäure bildet mit Silberoxyd drei Verbindungen, ein neutrales wasserfreies Salz und zwei basische wasserhaltige.

Das neutrale Salz ist orangegelb; man erhält es leicht, wenn man das basisch überjodsaure Natron in verdünnter Salpetersäure auflöst und salpetersaures Silberoxyd zusetzt; es entsteht ein grünlich gelber Niederschlag, welcher durch Waschen und Auflösen in verdünnter Salpetersäure beim Abdampfes in der Wärme in wasserfreien Krystallen erhalten werden kann. Er ist nach der Formel $J_2 O_7 + Ag O$ zusammengesetzt.

Dieses neutrale überjodsaure Silberoxyd wird merkwürdigerweise durch kaltes und heifses Wasser in zwei basische Verbindungen zersetzt, die sich durch ihren Gehalt an Krystallwasser von einander unterscheiden. Dabei nimmt das Wasser reine Ueberjodsäure auf, ohne eine Spur von Silberoxyd. Dies gibt ein leichtes und einfaches Mittel ab, um sich diese Säure darzustellen. Man darf dieses Wasser nur abdampfen, um die Säure krystallisirt zu erhalten.

Bei Behandlung des neutralen Silbersalzes mit kaltem Wasser wird es sogleich strohgelb und zerfällt, das Wasser wird wie bemerkt sauer. Das nämliche strohgelbe Salz wird erhalten, wenn eine gesättigte heifse Auflösung von dem oben erwähnten Niederschlage von überjodsaurem Silber in Salpetersäure durch Abkühlen krystallisirt. Das strohgelbe Salz enthält auf 1 At. Säure 2 At. Silberoxyd u. 3 At. Wasser.

Wird dieses gelbe basische Salz mit heifsem Wasser behandelt, so wird es dunkel schwarzroth und unterscheidet sich alsdann von dem gelben Salze darin, dafs es auf die nämliche Quantität Säure und Base nur 1 At. Wasser enthält.

Chemische Analyse der kleinen Kardemomen

von

Dr. J. B. Trommsdorff.

Schon seit früherer Zeit sind mehrere Arten der Kardemomen nicht nur als Gewürze, sondern auch als Arzneimittel angewandt worden, und zwar wurden zu letzterem Gebrauch blos die *kleinen Kardemomen* (Cardamomum minus), seltener die *runden* (Cardamomum rotundum) angewendet.

Obgleich die ganzen Samenkapseln vorräthig gehalten werden, so bedient man sich zum Gebrauche doch nur der in den Samenkapseln enthaltenen Samen, die wir auch mit dem Ausdruck *Kardemomen* bezeichnen. Es sind kleine, schwärzlich-braune, fast dreieckige, runzliche Samen, von einem sehr starken gewürzhaften Geschmacke und angenehmen, jedoch etwas kampferähnlichen Geruch, die in einer häutigen dreiseitigen, an beiden Enden lang zugespitzten, dreifächrigen Kapsel sitzen, welche 4 bis 6 Linien lang und halb so breit, gestreift, gelblich weifs und glatt ist. Die Samen verbreiten bei dem Zerstofsen vorzüglich einen sehr starken gewürzhaften Geruch.

Die Mutterpflanze der kleinen Kardemomen ist Alpinia Cardamomum *Roxburgh* s. Elettaria Cardamomum *Whit.*, eine ausdauernde Pflanze Ostindiens. Sie gehört nach dem Sexualsystem in die 1ste Klasse, 1ste Ordnung, nach dem natürlichen Systeme aber unter die Scitamineen. Sie kommt auf den Bergen in Malabar nicht nur wild vor, sondern wird auch dort häufig angebauet.

Die Wurzel ist knollig, mit fleischigen Fasern besetzt, perennirend und treibt 6 bis 9 Fufs hohe, glatte, gegliederte, von den Blattscheiden eingehüllte Stengel. Die lanzettförmi-

Digitized by Google

gen Blätter sind 1 bis 2 Fuſs lang, oben haarig, unten seidenartig. Die Blumen kommen an der Basis des Stengels in niederliegenden, fast unter einem rechten Winkel abgehenden, mit der Spitze aufwärts gebogenen Trauben von 1 bis 2 Fuſs Länge hervor; sie sind grünlich- oder gelblichweiſs mit purpurnen Streifen an der Lippe des innern Kelchs. Der dreispaltige, an der Spitze erweiterte Kelch ist blaſsgrün, fein gestreift, die äuſsere Krone grünlichweiſs, an der Spitze dreispaltig, der groſse Lappen der innern Krone ist am Rande etwas kraus, in der Mitte mit dunkel violettblauer am Rande gelblicher Färbung.

Es fehlt noch an einer chemischen Untersuchung der kleinen Kardemomen; auſser Neumann hat sich, so viel mir bekannt ist, kein Chemiker damit beschäftigt. Neumann erhielt aus den Kapseln der Kardemomen zwar kein ätherisches Oel, jedoch ein sehr stark riechendes Wasser, hingegen lieferten ihm ein Pfund der von den Kapseln befreieten Samen 5 bis 6 Drachmen eines ätherischen Oeles, das auf dem Wasser schwamm, eine blaſsgelbe Farbe und den kräftigen Geruch und Geschmack der Kardemomen besaſs. Wasser zog aus den Kardemomen einen dicken Schleim aus, von gelblicher Farbe und gewürzhaftem Geschmack. Der Alkohol nahm ganz das Gewürzhafte der Samen auf, lieferte eine gelbbraune gewürzhafte Tinktur, die nach dem Verdunsten den achten Theil eines blaſsbraunen Extraktes hinterlieſs, von dem Geruche der Samen und einem anfangs angenehmen, hintennach sehr scharfen brennenden Geschmack.

Um die reinen Samen der Untersuchung unterwerfen zu können, wurden sie sorgfältig von den Schalen befreiet; im Durchschnitt genommen lieferten die im Handel vorkommenden kleinen Kardemomen drei Viertel ihres Gewichts Samen.

Digitized by Google

Wenn wir von Kardemomen reden, so verstehen wir darunter immer die von den Schalen befreieten Samen.

Chemische Untersuchung.

1. 16 Unzen kleine Kardemomen wurden zerquetscht, mit Wasser übergossen und unter Beobachtung der bekannten Cautelen destillirt. Ich erhielt dadurch 5 Drachmen eines *ätherischen Oeles;* rechnet man das dazu, was in dem mit überdestillirten Wasser enthalten war, so dürfte wohl die Menge desselben auf 6 Drachmen angenommen werden, oder auf 1000 Theile etwa 46,8 Th. Oel.

Dieses Oel war farblos, von äufserst durchdringendem höchst angenehmen Geruch, und starkem aromatischen, feurigen, kampferartigen bitterlichen Geschmack. Sein specif. Gewicht war 0,945. Es löste sich leicht im Alkohol, Aether und andern ätherischen und fetten Oelen Von der concentrirten Essigsäure ward es reichlich gelöst, nicht aber von der Aetzkalilauge. Mit Jod fulminirt es nicht. Ich hatte eine Parthie Kardemomenöl bereitet, welches in einem wohl verschlossenen Glase vor dem Zutritt des Lichtes 8 Jahre lang aufbewahrt worden war; es war gelb geworden, hatte die Consistenz eines Balsams angenommen und den eigenthümlichen Geruch und Geschmack verloren. Dieses so veränderte ätherische Oel fulminirte mit Jod und wurde durch rauchende Salpetersäure entzündet, was mit dem frisch bereiteten Oele keinesweges der Fall war.

2. 1000 Gewichtstheile kleine Kardemomen wurden zu einem groben Pulver zerstofsen, in einem verstopften Glase mit ihrem achtfachen Gewichte absoluten Aether übergossen und acht Tage lang in der gewöhnlichen Temperatur stehen gelassen, und oft umgeschüttelt. Der Aether nahm einen starken Geruch nach Kardemomen an und färbte sich blafsgelb. Ein zweiter Aufguſs von Aether nahm keine Farbe mehr an.

Digitized by Google

Die ätherhaltige Ausziehung ward der Destillation unterworfen, und der gröfste Theil des Aethers wieder erhalten. Das Destillat schmeckte sehr feurig, gewürzhaft, reagirte nicht sauer, und wenn man etwas auf der Hand verdunsten liefs, so blieb ein starker anhaltender Kardemomgeruch zurück. Der Aether hatte also das ätherisehe Oel der Kardamomen aufgelöst und bei der Destillation mit herübergenommen.

Die in der Retorte verbliebene gelbe Flüssigkeit besafs noch immer einen Kardemomgeruch, ward in eine Porcellanschale gebracht und an einem warmen Orte verdunstet. Es blieb eine gelbe dicke, gleichsam balsamartige Flüssigkeit zurück, die an Gewicht 120 Gewichtstheile betrug. Sie schmeckte scharf, gewürzhaft wie Kardemomen, aber doch besafs sie einen unangenehmen kratzenden Beigeschmack. Sie löste sich nicht im Wasser, und gab mit Wasser destillirt etwa 16 — 20 Gewichtsth. eines ätherischen Oeles, das sich ganz wie Kardemomöl verhielt. Nach Absonderung des Wassers blieb als Rückstand eine dickliche gelbe Masse, welche folgende Eigenschaften besafs:

1) Sie trocknete in der Wärme nicht aus.

2) Sie besafs einen bitterlich ranzigen Geschmack.

3) Auf Papier getropft machte sie bleibende Oelflecken.

4) Im Alkohol löste sie sich reichlich auf, und beim Zugiefsen von Wasser und Schütteln ward die Flüssigkeit milchig, und die aufgelöste Substanz schied sich aus.

5) Die alkoholische Auflösung reagirte nicht sauer.

6) Aether bewirkte schnell eine Auflösung.

7) Aetherische Oele und fette Oele lösten diese Substanz leicht auf.

8) Aetzende Kalilauge bewirkte erst beim Kochen eine Auflösung, die durch Säuren zersetzt die Substanz fast unverändert wieder gaben.

Digitized by Google

9) Starke Salpetersäure wirkte wenig ein, färbte aber das Oel beim Erhitzen dunkelroth.

10) Im Platinlöffel erhitzt entflammte sich dieses Oel und brannte mit heller, sehr rufsender Flamme. Es blieb eine leichte Kohle zurück, die beim Glühen völlig verschwand, ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen.

Der absolute Aether hatte also aus den Kardemomen das *ätherische Oel* und ein *fettes Oel* aufgelöst, das wegen seiner Leichtlöslichkeit im Alkohol einigermafsen dem Ricinusöl ähnlich ist.

3. Die mit absolutem Aether ausgezogenen Kardemomen wurden nun wiederholt mit Alkohol von 80 Proc. extrahirt. Der Alkohol nahm eine goldgelbe Farbe und einen scharfen gewürzhaften Geschmack an. Durch Destillation wurde der gröfsere Theil des Alkohols wieder abgeschieden; er hatte keine Veränderung erlitten, sondern schmeckte rein. Der Rückstand ward mit Wasser versetzt und im Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Alkohol verflüchtigt worden. Es schied sich eine geringe Menge (3 bis 4 Gewichtsth.) eines dunkelbraunen schmierigen Stoffes ab, der in einer gelben Flüssigkeit schwamm. Nach dem Absondern besafs dieser Stoff folgende Eigenschaften: seine Farbe war dunkelbraun; kein Geruch; der Geschmack widrig; er trocknete weder in der Luft noch Wärme aus, sondern behielt die Consistenz einer steifen Salbe; löste sich in Alkohol, Aether und kochender ätzender Kalilauge, in Terpentin- und in fetten Oelen auf; brannte im Platintiegel erhitzt mit stark rufsender Flamme und hinterliefs einen kohligen Anflug, der beim Glühen vollkommen verschwand. Diese Substanz war also nicht wesentlich von jenem fetten Oele verschieden, das der Aether ausgezogen hatte.

4. Die von diesem Oele abgesonderte wässrige Flüssigkeit ward im Wasserbade verdunstet. Es blieb eine gelbe

Digitized by Google

Masse zurück (25 Gewichtsth.), die etwas salzig schmeckte. Etwas von derselben im Platinlöffel der Flamme ausgesetzt blähete sich stark auf, gab säuerliche Dämpfe, die sich entzündeten und hinterliefs eine Kohle, welche sich bald erweichte, schmolz und endlich ein grauweifses kohlensaures Kali zurückliefs. Hieraus ergab sich das Daseyn eines Pflanzensalzes mit Kalibase. Ich löste das Ganze wieder im Wasser auf und suchte durch langsames Verdunsten Krystalle zu gewinnen, was aber nicht gelang, vermuthlich weil der gelbfärbende Stoff das Krystallisiren verhinderte. Die Auflösung ward daher wieder mit Wasser verdünnt und mit neutraler essigsaurer Bleiauflösung (Bleizucker) versetzt, wodurch sich aber nur ein höchst geringer, doch sehr dunkelgefärbter Niederschlag absonderte, der im Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wurde; er betrug so wenig an Gewicht, dafs er zu keiner fernern Untersuchung geeignet war. Vermuthlich war es eine Verbindung von färbendem Stoffe mit Bleioxyd.

Die von dem Niederschlage abgesonderte Flüssigkeit war aber nicht ganz entfärbt worden. Als sie mit basisch essigsaurer Bleiauflösung versetzt wurde, gab sie einen reichlichen gelblich weifsen Niederschlag und ward ganz wasserhell. Dieser Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nach Absonderung des Schwefelbleies und Entfernung der überschüssigen Hydrothionsäure erhielt ich durch Einengen eine ziemlich ungefärbte säuerliche Flüssigkeit, die aber durchaus keine Krystalle gab. Den angestellten Versuchen mit Reagentien zufolge schien es Aepfelsäure zu seyn, doch liefs es sich der geringen Menge wegen nicht mit Gewifsheit entscheiden, weshalb wir sie blos mit dem Namen *Pflanzensäure* bezeichnen wollen.

Den angestellten Versuchen zufolge hatte also der Alko-

hol aus den mit Aether erschöpften Kardamomen noch etwas *fettes Oel* und ein mit einem *färbenden Stoff* verbundenes *pflanzensaures Kali* ausgezogen.

5. Die mit Aether und Alkohol behandelten Kardemomen waren nach dem Trocknen ziemlich entfärbt, und weifsgrau geworden. Da ich mich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt hatte, dafs sie Amylum enthielten, so suchte ich dasselbe daraus abzusondern. Das Pulver ward daher in eine nicht zu dichte Leinewand gebunden und so oft mit Wasser kalt durchknetet, bis dasselbe ungetrübt ablief. Auf diese Art erhielt ich das Satzmehl, von dem nur ein sehr kleiner Theil zurückblieb, ziemlich rein.

Das durch Absetzen der trüben wässrigen Flüssigkeiten gewonnene Satzmehl betrug nach dem Auswaschen und Trocknen am Gewichte 3o Gewichtstheile; war gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, gab mit heifsem Wasser einen Kleister, mit Jodtinktur eine intensiv blaue Färbung, kurz verhielt sich ganz wie *Amylum*, nur mit dem Unterschiede, dafs der mit heifsem Wasser daraus bereitete Kleister weniger steif war als der, welchen das aus Weitzen gewonnene Amylum gibt.

6. Die wässrigen Flüssigkeiten, aus welchen sich das Amylum abgesetzt hatte, wurden gelinde bis zur Saftdicke verdunstet. Sie lieferten eine gelbliche dickliche trübe Masse, die aber kein Amylum enthielt, denn Jodtinktur färbte sie nicht blau. Ich versetzte sie mit einer reichlichen Menge eines starken Alkohols, der daraus eine schlüpfrige Masse in Fäden absonderte, die eine graue Farbe besafs; mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wog dieselbe 18 Gewichtsth. Sie war sehr hart, besafs eine dunkle Farbe, liefs sich aber doch sehr leicht zerreiben, und gab ein geschmack- und geruchloses graues Pulver, das sich durch Schütteln leicht in kaltem Wasser löste, aber eine trübe Lösung gab, die ziem-

lich schlüpfrig war, ohngefähr wie der Schleim von Fönugräcsamen. In einer kleinen Glasretorte destillirt quoll das Pulver auf, lieferte ein brenzliches ammoniakalisches Destillat, ein Brenzöl und hinterliefs eine voluminöse Kohle, die sich sehr schwer einäschern liefs; die Asche enthielt kein Kali, sondern blos phosphorsauren Kalk.

Der Alkohol hatte demnach abgeschieden einen *Stickstoffhaltigen* mit *phosphorsaurem Kalk* verbundenen *Schleim*.

7. Die von diesen Stoffen (6) befreiete geistig wässrige Flüssigkeit war gelblich gefärbt, und hinterliefs nach dem Verdunsten 4 Gewichtstheile eines *gelben Farbestoffs*, der weder Geruch noch Geschmack besafs, sich im Alkohol und Wasser leicht, im Aether nicht löste, weder sauer noch alkalisch reagirte, sich gegen die meisten Reagentien ganz indifferent verhielt und blos durch das basisch essigsaure Blei gefällt wurde.

8. Der Rückstand der mit Aether, Alkohol und kaltem Wasser behandelten Kardemomen stellte nach dem Trocknen ein hellgraues, fast weifsgraues, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Als dasselbe in einem silbernen Kessel gekocht wurde, quoll es zu einer starken kleisterartigen Masse auf. Mit vielem heifsen Wasser verdünnt schwammen darin einige faserige holzichte Theile. Auf ein leinenes Tuch gespannt tropfte ein Theil einer farblosen Flüssigkeit ab, die weder Geruch noch Geschmack besafs, aber durch Jod intensiv blau gefärbt wurde und beim Abdunsten eine durchscheinende, gleichsam hornartige Masse hinterliefs, wie solche auch der aus Weitzenstärke bereitete Kleister beim Austrocknen gibt. Auf der Leinewand blieb eine dickliche breiartige Masse. Sie ward mit Kali behandelt, um daraus die Braconnotsche sogenannte Gallertsäure zu ziehen, jedoch erfolglos. Jodtinktur färbte die ganze Masse dunkelblau. Ich halte diesen Rückstand demnach für nichts anders als für eine *stärkmehlartige Holzfaser*.

Digitized by Google

9. Die Mengen der gefundenen näheren Bestandtheile der Kardemomen in 1000 Gewichtstheilen sind (annähernd):

46	ätherisches Oel
104	fettes Oel
25	pflanzensaures Kali mit färbendem Stoff
30	Amylum
18	stickstoffhaltiger Schleim mit phosphors. Kalk
4	gelbfärbender Stoff
773	stärkemehlartige Holzfaser
1000.	

Bemerkungen.

1. Der wirksamste Theil der Samen der kleinen Kardemomen ist wohl unbedingt das ätherische Oel; von diesem hängt der Geruch, Geschmack und das ganze Gewürzhafte derselben ab.

2. Das fette Oel scheint gleichsam der Träger oder das Bindungsmittel des ätherischen zu seyn. Letzteres verändert sich in den Samen wohl nicht bedeutend, denn selbst alte Samen geben es von derselben Beschaffenheit. Freilich mag die Einhüllung der Samen in den Schalen wohl auch zur Erhaltung beitragen.

3. Merkwürdig ist es, dafs in den Kardemomen der harzige Bestandtheil ganz fehlt.

4. Uebrigens ergibt sich eine chemische Verwandschaft der Kardemomen mit andern Individuen der Familie der Scitamineen. Viele Gewächse dieser Familie enthalten ätherisch ölige aromatische Theile, oder auch aromatisch scharfe harzige Theile, und dienen deshalb zum Arzneigebrauche oder auch als Gewürze. Theils finden wir diese in der Wurzel, z. B. bei Zingiber officinale, Amomum Mioga, Zingiber Zerumbet, Amomum Galanga, Curcuma Zedoaria u. s. w. oder in den Samen, z. B. Amomum medium, villosum, aromaticum, Granum paradisi etc.

5. Wir finden auch in dieser Familie dieselben indifferenten Bestandtheile, die wir in den kleinen Kardemomen fanden, und zwar theils in der Wurzel. So enthält z. B. die Wurzel der Maranta arundinacea, so wie die der indica ein feines Amylum, das unter dem Namen *Arrow Root* bekannt ist. Ein ähnliches liefern auch Curcuma leucorrhiza und angustifolia. Auch die Wurzeln von Zingiber Cassumunar R. der Canna edulis u. a. m. enthalten Satzmehl. Theils aber auch findet sich dasselbe in den Samen. So enthalten die Samen des Amomum Granum paradisi nach Willert Tragantstoff, oder wahrscheinlich eine stärkmehlartige Faser. Auch in den Samen der andern Kardemomen u. a. m. ist Amylum enthalten.

6. Die Kardemomen lassen sich nur sehr schwer zu einem ganz feinen Pulver zerstofsen, woran wohl das fette Oel, was sie enthalten, schuld ist. Indessen dürften sie wohl in Pulverform am besten als Arzneimittel anzuwenden seyn. Da der Alkohol ebensowohl als der Aether das ätherische und fette Oel der Kardemomen auflöst, so dürfte eine mit absolutem Alkohol bereitete *Kardemomentinktur* (Tinctura cardamomi minoris) kein unzweckmäfsiges Arzneimitel seyn.

Diese Tinktur ist früher im Gebrauche gewesen, aber in den neuern Pharmakopöen ganz weggelassen, doch findet man solche noch in der sächsischen u. einigen andern neuen Pharmakopöen. Zur Bereitung derselben wird blofs rektificirter Weingeist vorgeschrieben, starker Alkohol wird aber jedenfalls vorzuziehen seyn.

7. Das ätherische Oel der Kardemomen möchte wohl in Form des Oelzuckers angewandt das kräftigste Arzneipräparat aus diesen Samen seyn; allein da das flüchtige Oel sich nicht sehr lange ohne zu verderben aufbewahren läfst, so beschränkt dieses den Gebrauch.

8. Dafs das Extractum aquosum cardamom. minor., wel-

Digitized by Google

ches sich noch in einigen alten Dispensatorien findet, ein kraftloses Präparat ist, ergibt sich wohl sehr leicht; auch dürfte es wohl wenig in Gebrauch gekommen seyn.

9. Der stickstoffhaltige Schleim der Kardemomen dürfte vielleicht noch zusammengesetzt seyn aus einem reinen Schleim und einer stickstoffhaltigen Substanz. Es gelang mir indessen eine weitere Trennung nicht.

Neues Verfahren zur Reinigung der Benzoesäure

von

Giovanni Righini.

(Auszug aus der Gazzetta ecclettica di Farmacia etc. 1833 213.)

Man löst die zu reinigende Benzoesäure in der 4 bis 5fachen Menge mit 6 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure, unter Zusatz von einer sehr kleinen Menge reinster Thierkohle kochend auf, filtrirt und nach dem Erkalten scheidet sich die Benzoesäure in Krystallen aus. Wenn sie noch keine schöne lange Nadeln bildet und noch Geruch besitzt, wiederholt man die Operation noch einmal. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht sie mit Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure und läfst sie im Schatten trocknen. Die Schwefelsäure löst das Harz und das Oel, welche die Benzoesäure verunreinigen, auf, und letztere scheidet sich davon befreiet aus.

Wenn man Benzoesäure in schönen Krystallen haben will, so löst man die so gereinigte Säure in Alkohol auf, bringt die Auflösung in ein Sublimirgefäfs, welches man auf ein Sandbad stellt und leitet das Feuer so, dafs der Alkohol allein sich verflüchtigt. Man erhält dann die Säure in langen völlig weifsen und geruchlosen Nadeln.

Digitized by Google

Ueber Verfälschung des Cremor Tartari des Handels

von

Apotheker F. Fontana in Lacise.

(Ausz. a. d. Gazzetta eclett. di Farm. 1833 214.)

Da ich bei der Bereitung von Brechweinstein aus Vitrum antimonii und Cremor Tartari nur eine geringe Ausbeute erhielt, so bewog mich dieses zu einer näheren Untersuchung des Cremor Tartari, welche ergab, dafs derselbe in 100 Th. enthielt:

saures weinsteinsaures Kali . . .	61,07
weinsteinsauren Kalk	12,00
schwefelsaures Kali	26,93
	100

Dieser Cremor Tartari ist sehr weifs, und von gutem Cremor Tartari in seinem Aeufsern nicht zu unterscheiden. Er hat den säuerlichen Geschmack, hinterläfst aber auf der Zunge eine merkliche Bitterkeit. *)

Ueber den Speichel des Menschen in Krankheiten

von

Dr. C. G. Mitscherlich.

(Auszug aus Rust's Magazin XL 25.) **)

Hr. Dr. Mitscherlich hatte Gelegenheit, den Speichel einer krankhaften Speichelabsonderung zu untersnchen, die

*) Ein Cremor Tartari dieser Art ist mir noch nicht vorgekommen. Doch verdient die Sache Aufmerksamkeit. Br.

**) Vergl. auch die frühern Versuche des Herrn Verfassers über den menschlichen Speichel in Bd. VII S. 179 d. Annal. D. R.

Digitized by Google

nicht in Folge des Gebrauchs von Quecksilber entstanden war. Die Kranke, welche an diesem Speichelflufs litt, war 22 Jahr alt, von gesundem Aussehen, aber von nervöser Constitution; in den Kinderjahren hatte sie an mancherlei scrophulösen Uebeln gelitten. In ihrem 16ten Jahre wurde sie von einem hartnäckigen Wechselfieber befallen, und ein halbes Jahr darauf stellte sich eine vermehrte Speichelabsonderung ein, über den ganzen Unterleib gleichmäfsig verbreitete Geschwulst, die dann und wann verschwanden, aber nach einiger Zeit wiederkehrten. In ihrem 20sten Jahre erkrankte die Patientin am Nervenfieber; am dritten Tage der Krankheit verschwand der Speichelflufs und die Geschwulst, beide aber kehrten nach zwei Monaten in erhöhetem Grade wieder zurück. Die Menge des Speichels betrug täglich über 2 Pf., und die Geschwulst nahm vorzüglich die Leber- und Magengegend ein. Die angeordneten Curen waren ohne Erfolg.

Zu dieser Zeit war die Kranke dem Anschn nach wohlgenährt, aber in einem hohen Grade nervös. Der abgesonderte Speichel betrug in 24 Stunden 2½ Pfund. Die Speicheldrüsen, sowohl die Parotis als die Glandulae submaxillares, waren mäfsig angeschwollen und unschmerzhaft. Die Verdunstung war nur insofern gestört, als der Stuhlgang seit längerer Zeit durch Arzneien bewirkt werden mufste. Die Urinsecretion war normal, die Hauptfunction eher vermehrt als vermindert, der Puls fast normal, mäfsig frequent und etwas schwach.

Der Speichel hatte ein milchigtes Ansehen und enthielt unaufgelöste Schleimflocken; nach dem Filtriren war er wasserhell. Diese Speichelflocken sind wahrscheinlich, wie beim gesunden Speichel, nicht das Secret der Speicheldrüsen, sondern zum Theil ein Produkt der Schleimhäute, welche die Ausführungsgänge der Speichelorgane auskleiden, zum Theil der Schleimdrüsen des Mundes. Das specifische Gewicht ist

Digitized by Google

1,0015, also viel geringer als das des Speichels, welcher während des Essens bei gesunden Personen ausgesondert wird. Er reagirt etwas sauer; beim Zutritt der Luft bildete sich meistens bald Ammoniak.

Alkohol gibt mit dem filtrirten Speichel eine schwache weifse Trübung; Eisenchloridlösung nicht die intensiv rothe Färbung wie bei gesundem Speichel; essigsaures Bleioxyd eine weifse starke, durch Essigsäure nicht völlig verschwindende Trübung; Sublimat eine weifse Trübung; salpetersaures Silberoxyd einen in Ammoniak leicht löslichen weifsen Niederschlag; Galläpfeltinktur eine Trübung; Chlorbaryum in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen ein Opalisiren; Salzsäure eine schwache beim Erhitzen verschwindende Trübung, und kaustische Alkalien keine sichtbare Veränderung.

Nach Entfernung des Wassers hinterläfst dieser Speichel 0,251 p. c. fester Bestandtheile; er enthält also nicht den sechsten Theil so viel als der reine Speichel, welcher während des Essens von einem gesunden Manne ausgesondert wird.

Die festen Bestandtheile enthalten in 100 Theilen:

Speichelschleim in Wasser u. Alkohol von 0,863 spec. Gew. unlöslich	28,6
Speichelstoff, in Wasser löslich, in Alkohol von 0,863 spec. Gew. unlöslich	18,6
Speichelstoffähnliche Substanz u. Salze, in Wasser löslich, und in Alkohol von 0,800 specif. Gew. unlöslich	30,4
Extractivstoff und Salze, in Wasser und absolutem Alkohol unlöslich	23,0
	100,6

100 Theile der festen Bestandtheile enthalten ferner an Salzen:

Chlorkalium	30,78
Kali (an Milchsäure gebunden)	4,32

Digitized by Google

Natron (an Milchsäure gebunden) 6,00
Milchsäure (an Kali und Natron gebunden)
Freie Milchsäure
Spur von phosphorsaurem Kalk.

Dieser Speichel unterscheidet sich von dem gesunden wesentlich *durch den geringen Gehalt an Speichelstoff*, welcher hier im Vergleich zu dem Ersten kaum halb so viel beträgt. Unbedeutende Differenzen findet man bei den übrigen organischen Bestandtheilen und bei den Salzen.

Die Kranke wurde der bekannten Hunger- u. Schmierkur unterworfen, nach deren Beendigung der Speichelfluſs so sehr abgenommen hatte, daſs täglich nur noch ohngefähr 3 Unzen Speichel ausgeworfen wurden. Der Speichel hatte jetzt ein spec. Gew. von 1,002, war sonst fast von derselben Beschaffenheit als vor der Cur; er näherte sich also sehr dem Secrete der Speicheldrüsen, welches auſser der Zeit des Essens und Trinkens ohne besondere Reize abgesondert wird.

Ueber die Natur der Krankheit lassen sich nur Vermuthungen aussprechen. Die Kranke war eine lange Reihe von Jahren hindurch mit nervösen Affectionen behaftet, litt aber auch *eben so* lange als der Speichelfluſs dauerte, an abdominellen Uebeln, so daſs man schon aus diesem Grunde berechtigt ist, den Speichelfluſs eben so gut von Unterleibsleiden herzuleiten, als ihn als reinen Nervenaffect zu deuten. Die Ab- und Zunahme des Speichelflusses, gleichzeitig mit der der Geschwulst des Unterleibes macht es noch wahrscheinlicher, daſs das Unterleibsleiden das primäre Leiden war. In welchem Organe des Unterleibes der Sitz des Leidens zu suchen sey, bleibt um so ungewisser, als die Geschwulst über den ganzen Unterleib verbreitet war, und aus der Erfahrung nicht bekannt ist, daſs der Speichelfluſs Folge eines bestimmten Leidens, eines bestimmten Organes sey. Man fand zwar den Speichelfluſs bei Kranken, die an Carci-

Digitized by Google

noma pancreatis oder ventriculi litten; viel öfter aber fand man dies Uebel ohne Speichelfluſs.

Es ist eine sichere Thatsache, daſs bei Leiden eines Unterleibsorganes die Thätigkeit des sympathischen Nervens oft sehr verändert wird, und es ist nicht unwahrscheinlich, daſs hier besonders die Speicheldrüsen auf diese Weise secundär afficirt waren.

Kreosotbereitung

von

Friedr. Theod. Hübschmann

in Feuerthalen bei Schaffhausen.

Mit dem Centralblatt nro. 23 dieses Jahres liegt mir zugleich eine vereinfachte Kreosotbereitung von Caldarini vor, und damit eine Veranlassung zu diesem Aufsatz. Unter Pottaschenlösung versteht der obige Verfasser ohne Zweifel Aetzkalilösung, denn erstere löst nur sehr wenig Kreosot, kaum mehr wie Wasser. Welchen Nutzen die Vermischung des Theers mit Kalkstaub noch auſser der Essigsäurebindung gewährt, soll mir eine baldige Benutzung der Methode zeigen; ich habe mich ebenfalls viel mit diesem Gegenstande beschäftigt und will hier einen Weg bezeichnen, auf welchem ich ein wohlfeiles und dem Reichenbachschen gleiches Kreosot erzielt habe.

Ich nehme Theeröl, wie es mir der Holzessigfabrikant liefert, in eine groſse Retorte, füge ihm etwas Sand bei, um beim Kochen die Wasserbläschen zu mehren und somit das Stoſsen zu schwächen und destillire. Das Destillat, aus viel Eupion, Essigsäure etc. bestehend, setze ich bei Seite, bis etwas aus der Retorte tropfendes in Wasser zu Boden sinkt, worauf die Vorlage gewechselt und die Arbeit bis zum Schäumen der Masse fortgesetzt wird. Das nun reichlich

Digitized by Google

gesammelte Flüssige wird mit etwa dem doppelten Volumen Wasser, dem so viel Schwefelsäure zugesetzt worden, dafs das kreosothaltige nur eben obenauf schwimmt, in eine Schüssel gegeben, langsam zum Sieden gebracht und einige Minuten erhalten. Vom Feuer entfernt und erkaltet trennt man beide Flüssigkeiten, die untere farblose aufhebend und das sehr braun gewordene Oel in sauberer Retorte rectificirend, was, wenn das eingeschluckt gewesene Wasser herüber ist, bei warm gehaltenem Retortengewölbe, schnell geht. Das jetzige Destillat ist nun wieder ganz gleich mit demselben Schwefelsäurewasser zu behandeln, wobei es sich wieder bräunt, nach dem Rectificiren aber, in voriger, mit Eupion gereinigter Retorte, strohgelb erscheint. Dieses Destillat ist nun zur Abscheidung des Eupion in Aetzkalilauge, nach Reichenbachs Angabe zu lösen, wobei man sorgt, dafs die Lauge auch Kreosot unaufgenommen lasse. Das aufschwimmende leichtere Oel wird entfernt, die geschwängerte Lauge erhitzt, nach dem Erkalten mit der schon benutzten Schwefelsäure in schwefelsaure Kalilösung und aufschwimmendes, gefärbtes Kreosot umgewandelt. Dieses Letztere abgesondert, durch Schütteln mit Wasser gewaschen, mit etwas Kalilauge bis zum Reagiren vermischt und in neuer Retorte destillirt, liefert fast farbloses Kreosot, bräunt sich jedoch an der Luft, ist deshalb einige Wochen in offener Flasche, unter Zumischung wenigen Kalis, in den Keller zu stellen. Das nun wiederum gefärbte Kreosot über der Spirituslampe rectificirt entspricht den Anforderungen und hält sich, auch bei Luftzutritt, um so farbloser, je länger es vor der letzten Reinigung der Atmosphäre ausgesetzt blieb. Die Ersparnifs an Kalilauge, welche dieses Verfahren gewährt, ist demnach bedeutend, zumal auch die Abscheidung des Eupion höchstens eine zweimalige Lösung darin nöthig macht. Von der Schwefelsäure ist, bei deren grofser Verdünnung,

Digitized by Google

keine Einwirkung zu fürchten und zweifle nicht, dafs ein anderer indifferenter Körper, z. B. ein Neutralsalz, ganz deren Stelle ausfüllt, indem es sich blos darum handelt, dem Wasser eine etwas gröfsere Schwere zu ertheilen als das Kreosot hat, damit es einerseits in unmittelbarer Berührung mit der Luft sey, andererseits den Siedepunkt des Kreosots nicht erreiche. Das Präparat ist in meiner Apotheke sowohl als in mehreren andern äufserlich und innerlich verordnet worden und hat bei Verabreichung bis zu einer halben Drachme in einer 8unzigen Mixtur nie eins von jenen abschreckenden Symptomen gezeigt, welche Hr. Dr. Reichenbach an einem auf abgekürzte Weise bereiteten Kreosot bemerkte. Uebrigens behauptet auch hier das Kreosot den Ruf nicht, der es in seiner frühsten Jugend nur allzu beredt, und zum guten Dienst für die Anfertiger desselben, begleitet. Ein gewähltes Plätzchen wird ihm aber dennoch in den Apotheken bleiben, wäre es auch nur wegen der auszeichnenden Eigenschaft, den Schmerz cariöser Zähne zu beschwichtigen.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber den Thee.

(Aus dem zweiten Hefte des »Nippon oder Archief voor de Beschryving van Japan bewerkt door Ph. Fr. v. Siebold«, im Auszuge mitgetheilt von L. Clamor Marquart.)

Es ist in letzter Zeit so viel und mancherlei über den schinesischen Thee und dessen Surogate geschrieben worden, dafs es sich wohl der Mühe lohnt, auch aus dem angeführten neuesten Werke über Japan, welches mir die Güte des Herrn

Digitized by Google

Prof. Nees von Esenbeck zu benutzen gestattete, das Wichtigste einer Abhandlung des oben genannten berühmten Reisenden über diesen Gegenstand mitzutheilen. Herr von Siebold hielt sich bekanntlich mehrere Jahre in Japan unter den günstigsten Verhältnissen auf; als gelehrter Naturforscher hinlänglich bekannt, machte er sichs zur Aufgabe, dieses merkwürdige, uns noch so wenig bekannte Land, seine Einwohner und Naturprodukte in den verschiedenen Hinsichten umfassend zu studieren, Mit welchem glücklichen Erfolge er dieselbe löste, beweisen seine mitgebrachten Schätze aus allen Reichen der Natur, aus den Gebieten der Kunst und Literatur. In dem angeführten, deutsch und holländisch bearbeiteten Prachtwerke, von dem wir jetzt zwei Hefte mit vielen Abbildungen besitzen, theilt er die Früchte seiner vielseitigen Forschungen mit, welchem Unternehmen wir, im Interesse der Wissenschaft, den besten Fortgang wünschen müssen.

Der Herr Verf. nimmt ursprünglich nur eine einzige Art der Theepflanze und bezeichnet dieselbe mit *Thea sinensis L.*, wiewohl sie weder in Schina noch Japan eigentlich zu Hause, sondern aus Kooraï im Jahre 816 unserer Zeitrechnung nach Japan und im Jahre 827 nach Schina gebracht worden ist. In Kooraï kannte man schon im 8ten Jahrhunderte nach Chr. den Gebrauch des Thees. Seitdem hat sich in Japan der Anbau der Theestaude durchs ganze Reich verbreitet und man findet sie gleichsam sich selbst überlassen in der südlichen Landschaft an Ackerpfaden und Wegen lebendige Zäune bildend, so wie an weniger fruchtbaren Stellen der Aecker angepflanzt. Es gibt auch Theepflanzungen im eigentlichen Sinne des Wortes, die oft ausgebreitete Strecken Landes einnehmen, vorzüglich in der Landschaft Jarnasiro, auf der grofsen Insel Nippon und in der Landschaft Hizen.

Dieser Kultur verdanken wohl die Abarten der Theepflanze

Digitized by Google

ihr Entstehen, von denen der Hr. Verfasser vier beschreibt, welche von andern Autoren als eigene Arten behandelt wurden und zwar:

A. *foliis minoribus saturatius viridibus* (Thea Bohea aliorum)
   a. Thea sinensis stricta
   b. » » rugosa.

B. *foliis majoribus laetius viridibus* (Thea viridis aliorum)
   c. Thea sinensis diffusa
   d. » » macrophylla.

Diese Abarten unterscheiden sich sowohl durch eigenthümliche Merkmahle der Pflanzen als durch die Güte des davon gewonnenen Thees.

Die Anpflanzungen der Theestaude geschehen am besten durch die Aussaat. Im Herbste legt man 8 bis 10 Theesamen in einen Kreis auf das dazu bestimmte Feld und beobachtet wechselseitig zwischen den Kreisen einen gewissen Abstand. Von den aufgegangenen Pflanzen rupft man die schwächeren aus; den stehen gebliebenen starken Pflanzen wird schon im ersten Jahre die Krone abgeschnitten, damit sie nicht in einem einfachen graden Stamme aufwachsen und minder reich an Aesten und Blüthen werden. Im fünften Jahre ist die junge Pflanze zu einer astreichen Staude angewachsen und zur Theegewinnung tauglich.

Die Güte des Thees wird bedingt durch die Lage der Landstriche, in denen er gebaut wird, durch die Natur des Bodens und endlich durch die Behandlung der Pflanze selbst. Bergige Gegenden, von Quellen und Bächen durchflossen, Höhen von 500 — 800 Fuſs über der Meeresfläche, wo niedrig schwebende Wolken sich häufig anlehnen, sind für die Theekultur die geeignetsten. Man wählt hier freie, der Morgensonne ausgesetzte, im Allgemeinen wenig beschattete Flächen der Hügel, welche entfernt von den Wohnungen, und vom übrigen Baulande mehr oder weniger abgesondert sind,

Digitized by Google

damit weder Rauch noch andere Ausdünstungen nachtheilig einwirken können. Der Grund, worauf in Japan der Theestrauch am besten zu gedeihen scheint, besteht in einer thonigen, schweren Erdart, welche reich an Eisen und mit Bruchstücken von Wacke, Basalt, basaltischer Hornblende und andern, der Flötztrappformation eigenen Fossilien gemengt ist; er enthält nur Spuren Kalk, Dammerde und Sand. Der Boden wird rund um die Stauden gehackt und mit den ausgepreſsten Samen einiger Cruciferen, als des japanischen Senfs, der Brassica orientalis und anderer Kohlarten gedüngt, aus denen, vermischt mit getrockneten Sardellen, ein flüssiges oder trocknes Gemenge bereitet wird. Auch dient hierzu die in Japan allgemein gebräuchliche Düngung aus Menschenkoth und Urin. Das Gesagte gilt von der Behandlung der Theestaude in angelegten Pflanzungen, da der an Wegen und Rainen, wie oben erwähnt, einzeln oder als Hecke vorkommende Theestrauch zur Gewinnung des täglichen Getränkes benutzt und zu diesem Zwecke mehr oder weniger gepflegt wird. Aus den Beobachtungen und Versuchen japanischer Landwirthe geht hervor, daſs nebst dem Einflusse der Lage und des Bodens auch eine sorgfältigere Kultur dem Theestrauche eine höhere Veredlung gibt. Es hängt hiervon eben so sehr als von der Sorgfalt, Genauigkeit und Reinlichkeit während der Ernte und der fernern Zubereitung, die Güte der vielen im Handel vorkommenden Theesorten ab.

Was uns Kaempfer und Thunberg schon über die Zeit des Einsammelns, über das Auslesen und Sortiren der Blätter und deren weitere Zubereitung sagen, wird von unserm Verf. bestätigt, dahingegen Lord Macartney die eigene Beobachtung des Einsammelns und Bereitens des Thees abgesprochen, da er sonst nicht seine falschen Angaben mitgetheilt haben würde.

Es gibt auf Japan eine zweifache Weise, den eingesam-

melten Thee zu bereiten, nämlich auf *trocknem* und *nassem* Wege; Kaempfer hat uns die erstere treu und deutlich angegeben; indessen scheint uns eine Mittheilung der Beschreibung dessen, was darauf, so wie auf das Einsammeln und Sortiren der Blätter überhaupt Bezug hat, hier nicht unzweckmäfsig zu seyn, da sie auf eigene Erfahrungen und auf Mittheilungen, die der Hr. Verfasser in Japan selbst gesammelt hat, gegründet ist.

Die Theelese findet im Frühjahre, vom Anfange des Aprils bis Ende Mais statt. Bei der ersten Ernte werden die jungen Triebe von 2 bis 3 Zoll Länge abgenommen und die Blätter davon gepflückt und sortirt. Die härtern Blätter am untern Theile der Sprosse werden gröfstentheils zu dem sogenannten Mahlthee *) (Hitie - tsja) bestimmt, die oberen zarteren aber zu Aufgufsthee (Sen - zi - tsja) benutzt. Aus den obersten Blättchen, dem Herzchen des Triebes, wird die feinste und wohlriechendste Theesorte bereitet, welche jedoch von den japanischen Theekennerrn nicht gerade für die *vorzüglichste* gehalten wird. Nach dieser Sonderung werden die für die beiden Hauptsorten bestimmten Blätter wieder in mehrere Untersorten nach Mafsgabe ihrer Tauglichkeit vertheilt. Das Abpflücken der Blätter geschieht, nachdem die Zweige von den Theestauden genommen und wird zu einer häuslichen Beschäftigung für Frauen und Kinder. Bei späteren Einsammlungen und namentlich des für den häuslichen Gebrauch bestimmten Thees, pflegt man an den Stauden selbst, von den jungen Trieben die Blätter abzustreifen und

*) Man geniefst nämlich den Thee entweder als Aufgufs der Blätter, der bei der weniger bemittelten Klasse oft zur Abkochung wird, oder als Aufgufs des feinen aus den Blättern bereiteten Pulvers. Jene Bereitung ist die allgemeine, diese hat nur bei gewissen feierlichen Zusammenkünften Statt und geschieht mit strenger Beobachtung der Gebrauchs-Vorschriften.

hierauf zu sortiren. Man nimmt jedesmal nur so viel Blätter von den Theestauden, als man am nämlichen Tage noch trocknen kann, da die unbereiteten Blätter durch längeres Liegen einen eigenthümlichen Grasgeschmack annehmen. In Schina unterscheidet man selbst den am Morgen und Abend gesammelten Thee.

Auf *trocknem* Wege wird die Zubereitung des Thees auf folgende Weise vorgenommen. Die sortirten Blätter werden in einer Pfanne über mäfsigem Kohlenfeuer unter stetem Umrühren mit den Händen zum Welken gebracht und allmählig bei einem nicht zu hohen Grade der Erhitzung gleichsam gebraten. Die hierzu verwendete Pfanne ist aus Eisen gegossen, flach, gröfser oder kleiner nach Verhältnifs der zuzubereitenden Menge und findet sich meistens in schräger Richtung eingemauert. Die so erweichten Blätter werden aus der Pfanne auf eine ausgebreitete Matte geschüttet und noch heifs mit den Flächen der Hände unter mäfsigem Drucke gerollt. An den Händen, Matten und schon in der Pfanne setzt sich ein gelblich grüner Saft an. Die halbgerollten Blätter läfst man erkalten, während dasselbe Verfahren mit einer zweiten, *dritten* Theeparthie, die man indessen geröstet hat, vorgenommen wird. Sind die Blätter erkaltet, so werden sie wieder in der Pfanne erhitzt und auf die vorige Weise gerollt. Man wiederholt dieses Verfahren so oft, drei- bis sechsmal und wohl darüber, bis die Blätter fast ganz getrocknet und gehörig gerollt sind. Bei der Wiederholung des Röstens mufs man darauf sehen, dafs die Blätter nicht anbrennen. Einige Theebereiter setzen diese Behandlung so lange fort, bis der Thee getrocknet und somit fertig ist; andere bringen die Blätter nach der dritten oder vierten Röstung in einen Kasten, worin sie dieselben vollends trocknen. Der Kasten besteht aus hölzernen Kantleisten, und Seitenwänden von Papierüberzug. Er hat mehrere Schubladen

Digitized by Google

mit papiernen Böden, welche die Einrichtung des unten angebrachten Kohlenfeuers auf den eingefüllten Thee ungehindert zulassen.

Je vollkommner gerollt die einzelnen Theeblättchen erscheinen, für so kostbarer wird der Thee auch in Japan gehalten. Die vorzüglichste Sorte zu Udsi nennt man »Takamo-tsume«, Falkenkrallen, weil die Blätter derselben wie Falkenkrallen zugespitzt sind, die 2te Sorte »Wore-tsume«, von der Aehnlichkeit mit einer abgebrochenen Kralle.

Bei der Bereitung des Thees auf *nassem* Wege werden die frisch gelesenen Blätter in einem eigenen Behälter über dem Dampfe kochenden Wassers zum Welken gebracht, gerollt und hierauf wie gewöhnlich in eisernen Pfannen getrocknet. Der erwähnte Behälter ist ein viereckiger Kasten, aus mehrern Aufsätzen bestehend, die jedesmal mittelst einer kleinen Matte aus Bambus von einander geschieden werden. Unter dem Kasten wird ein Kessel angebracht, und die vom kochenden Wasser aufsteigenden Dämpfe dringen durch das im Boden des untersten Aufsatzes befindliche Loch und erwärmen so die auf Matten liegenden Blätter.

Nach den Mittheilungen einiger Schinesen wird in Schina der Thee für den täglichen Bedarf im Lande allgemein auf nassem Wege bereitet; aber statt in einer eisernen Pfanne werden die gedämpften Blätter in einem eigenen Gestelle getrocknet. Dieser Dörrofen ist ein viereckiger Kasten, mit Deckel und Boden von dünnem Papier, worunter ein schwaches Kohlenfeuer unterhalten und so unter beständigem Umrühren der Thee getrocknet wird. Die auf diese Weise behandelten Blätter sind nicht zusammengerollt, woraus sich schliefsen läfst, dafs der zur Ausfuhr bestimmte schinesische Thee auf eine sorgfältigere Weise getrocknet und behandelt wird.

Digitized by Google

Der unter den Augen des Herrn von Siebold auf nassem Wege bereitete Thee war hellgrün von Farbe, der auf trocknem Wege behandelte nahm durchgängig eine dunkelgrüne ins Bräunliche gehende Farbe an. Der grüne Thee hat beim Trocknen weniger von dem oben erwähnten Safte ausgeschwitzt, und diesem Umstande mufs wohl die narkotische Wirkung, die demselben eigen ist, zugeschrieben werden. Auch nimmt man häufig für die Bereitung auf nassem Wege die mehr erwachsenen Blätter, was eben auch zur grünen Farbe und nachtheiligen Wirkung des Haysansthees beiträgt. — Die Erklärung, dafs die grüne Farbe der schinesischen Theesorten durch eine Röstung der Blätter auf kupfernen Platten bewirkt werde, ist ein Mährchen. Die Japaner bewahren ihren Thee in irdenen Töpfen mit hölzernem Deckel verschlossen und mit einem in Lohbrühe getränkten Papiere überklebt.

Den im Frühjahre bereiteten Thee pflegt man, wenn die Regenzeit vorüber ist, noch einmal in dem oben erwähnten Kasten zu trocknen, um ihn vor einem schimmeligen Geruche, den er sonst leicht an sich zieht, zu bewahren. Ueberhaupt scheint der frisch bereitete Thee sehr empfänglich für das Einsaugen fremdartiger Riechstoffe, — eine Eigenschaft, die bei dem Bereiten und Aufbewahren desselben nicht genug berücksichtigt werden kann. Dafs dem Thee der angenehme Veilchengeruch in Japan und China durch Beimischung wohlriechender Blumen und Wurzeln gegeben werde, beruht nach dem Herrn Verf. auf einem Irrthume, wozu der japanische Name Tsja-ran (Thee-Orchis) des Chloranthus inconspicuus Anlafs gegeben haben mag, welcher, so wie eine Menge anderer wohlriechender Orchideen und namhaft gemachter Pflanzen, dazu benutzt werden soll. Herr v. Siebold konnte wenigsens keine Verbesserung des Geruchs bemerken, wenn er die Blüthen jenes Chloranthus

Digitized by Google

und der Olea fragrans unter den Thee mischte. Gleichwohl erzählen aber die Japaner, dafs eine Handvoll Thee in eine gegen Abend sich schliefsende Lotus-Blume (Nelumbium speciosum) gelegt, die Nacht über den angenehmen Geruch dieser Blume einsauge und dadurch ungemein schmackhaft werde.

Den feinen veilchenartigen Geruch findet man besonders bei jener Theesorte, die aus den zartesten jüngsten Blättern der Theestaude bereitet wird. Der Grund hiervon ist nach der Meinung des Herrn von Siebold in einem, den jungen Blättern eigenen ätherischen Oele zu suchen, auf dessen Verflüchtigung durch Aufguſs siedenden Wassers die Entwickelung jenes angenehmen Geruchs beruht. In einer Note des Hrn. Prof. Friedr. Nees v. Esenbeck zweifelt derselbe an dem Vorhandenseyn eines ätherischen Oels in den frischen ganz geruchlosen Blättern des Theestrauchs und betrachtet das Aroma des Thees als ein durch gelindes Rösten künstlich erzeugtes und analog dem Aroma des Kaffes. Ref. sah kultivirte Theeblätter, welche frisch von Hrn. Professor Nees von Esenbeck in einem Silberkessel mit Vorsicht geröstet waren und nach einigen Tagen einen unverkennbar deutlichen Theegeruch angenommen hatten. Wenn dem Thee durch beigemischte Blumen ein Wohlgeruch ertheilt wäre, würde man wohl zuweilen etwas Fremdartiges darunter finden, was doch nicht der Fall ist.

Wir übergehen die folgende ausführliche Beschreibung des Theestrauchs und die botanische Bestimmung der Gattungen Thea Camellia und Sasanqua, welche letztere von Herrn Prof. Nees von Esenback ausgeführt wurde und bemerken nur noch, dafs derselbe aus der Camellia Sasanqua Thunb. eine eigene Gattung Sasanqua schuf, welche sich von Camellia besonders durch die nicht aufspringenden Kapseln unterscheidet. Die genannten drei Gattungen bilden dann die na-

Digitized by Google

türliche Familie der Theaceen, die auch als eine Abtheilung der Familie der Ternstroemiaceae betrachtet werden kann. Aufser der Bereitung zu Thee werden die alten erwachsenen harten Blätter zum Färben (die Art der Farbe ist nicht bemerkt), doch selten und nur von armen Leuten benutzt. Aus den reifen Samen gewinnt man allgemein ein Oel, welches mit dem Oele der Camellia japonica L. und Sasanqua vulgaris N. v. E., von Sesamum orientale und Rhus succedaneum und einem Zusatze von Spezereien zu der beliebten Pomade Bin - tsuke verwendet wird.

Zum Schlusse theilen wir noch die Resultate einer Analyse mit, der wir, gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Nees von Esenbeck die Erde einer Theeplantage unterwarfen, welche von Herrn von Siebold aus Japan mitgebracht und zu diesem Behufe übergeben ward. Die Erde war sehr feinkörnig, gelblich grau, und enthielt einzelne Stückchen, die wir als Porphyr und leichte Grauwacke erkannten. Nach Thaers Eintheilung der Bodenarten gehört unsere Erde in die dritte Klasse zu den vermögenden sandigen Lehmboden und enthält in 100 Gran:

Kieselerde		53	Gran
Eisenoxyd		9	»
Thonerde		22	»
Manganoxyd Talkerde	ohngefähr	½	»
Gyps		½	»
Humus		1	»
Phosphorsäure Kali	Spuren		
Hydratwasser		14	»

Digitized by Google

Bemerkungen über die Rosinen des Handels

von

Professor Dierbach.

Vorwort.

Zu den verbreitetsten Droguen, welche das südlichste Europa und die Levante liefern, gehören die grofsen und kleinen Rosinen; sie sind in den Officinen wie in den Küchen zu finden, und wir lernen sie schon als ein beliebtes Naschwerk im Knabenalter kennen. Sie gehören also zu den gemeinsten Dingen, und dies ist ganz offenbar der Grund, warum sie in den Lehrbüchern der Pharmakognosie, der medicinischen Botanik oder der pharmaceutischen Waarenkunde so kurz abgefertigt werden; auch die Lehrbücher der Materia medica gönnen ihnen meistens nur ein paar Zeilen, oder erwähnen sie gar nicht, obgleich der Vater der Arzneikunde, Hippocrates selbst, sie ungemein oft in seinen Schriften nennt und von ihrem Gebrauche redet. Aber die gemeinsten Dinge sind eben nicht immer die in wissenschaftlicher Hinsicht am genauesten untersuchten, und so scheint es auch mit den Rosinen zu seyn, über die ich hier einige Bemerkungen mittheilen will, wenn auch nur um die Aufmerksamkeit der Aerzte und Pharmaceuten auf diesen Gegenstand zu lenken, da noch so manches in naturhistorischer Hinsicht darüber aufzuklären bleibt.

§. 1.

Etymologische Notizen.

Die Rosinen sind nichts anderes als die getrockneten Früchte des Weinstocks, Vitis vinifera L.; bei den Griechen hiefsen die gröfseren σταφις, die kleineren σταφιδιον, beides abstammend von σταφυλὴ, die Weinrebe. Die Römer nannten sie *Uvae passae*, woraus späterhin das jetzt gebräuch-

Digitized by Google

liche Passulae majores et minores gebildet worden seyn mag. Den Ausdruck passa und passula leiten mehrere Pharmakologen, auf eine Stelle des Plinius sich stützend, *) von patientia ab; so sagt der bekannte Sebizius: Uvae passae nomen suum inde acquisiverunt, quod solis calorem passae sunt. In sole enim siccantur u. s. w. Einfacher ist es jedoch wohl, den Ausdruck von pandere, trocknen, abzuleiten, so dafs also uva passa nichts anderes heifst und heifsen kann, als eine getrocknete Weinbeere, in welchem Sinne selbst schon römische Schriftsteller den Ausdruck gebrauchten.

Die Weinbeeren selbst hiefsen Acini und die darin enthaltenen Samen, die ehedem auch officinell waren, Vinacea, bei den Griechen Gigarta. Der deutsche Name Rosinen kommt offenbar von dem französischen raisin, und dieser ist seinerseits aus dem lateinischen Worte racemus entstanden, welches den eigenthümlichen Blumen- und Fruchtstand der Vitis vinifera andeutet.

Die getrockneten Rosinen pflegen die Meisten, je nachdem sie in der Sonne getrocknet wurden und einen süfsen Geschmack haben, Zibeben (oder Cibeben) oder aber wenn sie auf Oefen gedörrt wurden und säuerlich schmecken, *Corinthen* zu nennen. Andere verstehen unter Corinthen blos die kleineren kernlosen Rosinen mit dunkelbläulichen Beeren. ***) Noch Andere wollen nur die grofsen Rosinen *Zibeben* genannt wissen, wobei zu erinnern, dafs dieser Ausdruck wesentlich nicht verschieden ist von Uva passa der Römer, indem das arabische Zibib genau das sagt, was passa der Lateiner.****)

Nicht selten findet man auch den Ausdruck *Passulae cheseminae* bei den Pharmakologen, und zwar offenbar öfters

*) Quin et a patientia nomen acinis datur passis Hist. nat. L. XIV C. 1.

**) De alimentorum facultatibus pag. 330.

***) Zenker Waarenkunde Bd. I pag. 24.

****) Camerar. hortus medicus et philosophicus pag. 181.

Digitized by Google

mifsverstanden; es stammt aber auch dieses Wort aus dem Arabischen, und Kesmes oder Chesmes bedeutet nichts anderes als kernlos, wenn man also sagt passulae cheseminae, so ist dies eben so viel als passulae sine vinaceis oder apyrenae, was insbesondere von den kleinen Rosinen gilt.

§. 2.
Zubereitung der Rosinen.

Wenn wir gleich in Deutschland, zumal in den südlicheren und wärmeren Provinzen den Weinstock in Menge ziehen und aus seinen Trauben einen schmackhaften Wein zu bereiten wissen, so können wir doch keine Rosinen zubereiten, die denen gleich zu achten wären, die aus Griechenland, Kleinasien u. s. w. kommen. Deutschlands Klima ist lange nicht milde genug, um die zärtlicheren Trauben-Varietäten zur Reife zu bringen, und jene Menge von zukkerartigen süfsen Theilen zu erzeugen, welche wir in den Rosinen des Handels zu finden gewohnt sind.

Die Zubereitung der Traubenbeeren zu Rosinen besteht wesentlich nur darin, dafs ersteren durch Hülfe der Wärme die Feuchtigkeit entzogen wird, damit sie nicht durch diese in Verderbnifs übergehen. Es ist aber ganz und gar nicht gleichgültig, auf welche Weise dabei verfahren wird, weshalb die einzelnen Methoden kurz zu berühren sind.

1. Durch Trocknen in der Sonne. Nur die so zubereiteten Rosinen wollen einige Pharmakologen Passulae genannt wissen. Diese Methode ist besonders bei den kleinen schwarzen Rosinen die gebräuchlichste. Die Traubenbeeren werden abgepflückt und in eigenen Behältern der Luft und Sonne so lange ausgesetzt, bis sie die gehörige Beschaffenheit erlangt haben; sie fallen dabei bedeutend zusammen und hängen so fest aneinander, dafs man die Massen nur mittelst eigener Werkzeuge voneinander bringen kann; aus jenen

Digitized by Google

Behältern werden sie in Fässer gefüllt, mit Füfsen eingetreten und mit etwas Meerwasser besprengt. *)

Im südlichen Frankreich trocknet man die grofsen Rosinen ebenfalls in der Sonne auf Hürden, hat aber dort die Gewohnheit, die Trauben vorher sammt den Körnern in eine Sodalauge einzutauchen. **)

2. *Durch Trocknen in geheizten Oefen.* Dies scheint in warmen Ländern kaum nöthig zu seyn, wo die Sonnenwärme und der heitere Himmel die erste Methode so sehr begünstigt. Wahrscheinlich trocknet man die Rosinen nur dann in Oefen, wenn nasse und regnerische Jahrgänge dies erheischen, wo dann auch der Zuckergehalt geringer zu seyn pflegt, so wird es leicht begreiflich, warum die so behandelten Rosinen sauer sind und auch nur zur Essigbereitung benutzt zu werden pflegen.

3. *Durch Trocknen im Rauche der Schmiede-Essen.* Dies ist eine der ältesten Methoden, und wird bereits von Cato angeführt, die Rosinen sollen dadurch ganz vorzüglich gut werden, auch würden diese besonders zum medicinischen Gebrauche verwendet, und namentlich von Caelius Aurelianus empfohlen: sie dienten unter andern bei dem Husten der Schwindsüchtigen und erinnern so an das Kreosot des Herrn Reichenbach zu Blansko in Mähren.

Die Traubensorte, welche die alten Römer vorzugsweise zur Rosinenbereitung benutzten, hiefs Vitis aminaea und scheint entweder ein Gutedel oder ein Muskateller zu seyn. ***)

---

*) Spielmann Mater. med. pag. 97.

**) Dictionnaire des Drogues. T. IV. p. 368.

***) Man vergleiche Sickler Geschichte des Obstes der Alten pag. 289.

4. Durch Trocknen am Stocke selbst. Diese Methode ist besonders in Spanien gebräuchlich und kommt schon bei den ältesten Schriftstellern über Landwirthschaft vor; man schneidet zu dem Ende die Fruchtstiele der zu Rosinen bestimmten Trauben zur Hälfte durch, um so den Andrang der Säfte zu den Früchten abzuleiten und so das Austrocknen zu befördern. Auf diese Art läfst man sie so lange am Stocke hängen, bis sie durch den Einflufs der Sonne und aus Mangel an Nahrung zureichend eingeschrumpft sind, worauf man sie abschneidet und sogleich verpackt. Dies sind die sogenannten *Passerillas de Sol*, die besonders aus Granada kommen. *)

5. Zubereitung der Maluga-Rosinen. Nach Edv. Antill wird dabei folgendermafsen verfahren. Man bereitet eine Lauge aus Weinreben-Asche, ungefähr halb so stark als gewöhnliche Seifensiederlauge, bringt sie ins Kochen und setzt zu vier Maafs Flüssigkeit (Congius) eine Hand voll Kochsalz und ein Pfund Baumöl oder anderthalb Pfund Butter zu. In diese noch heifse Lauge werden die Trauben bündelweise eingetaucht, so dafs alle Theile zureichend durchdrungen werden. Nachdem man sie aus dem Geschirre herausgezogen, breitet man sie auf Strohmatten aus, die unter ein bewegliches Dach gestellt werden, das am Tage bei heiterem Wetter entfernt wird. Die Traubenbündel liegen da einzeln in Reihen und müssen öfters bis zur gehörigen Trockne umgewendet werden, worauf man sie in wohl zu verkittende und verklebte Tonnen oder Töpfe bringt. **) Dies sind die *Passerillas de Lexia oder Loxia*, die besonders häufig in die nördlichen europäischen Länder verführt werden.

---

*) Man sehe Dale Pharmacologia pag. 426.

**) Bergius Materia medica pag. 162.

Digitized by Google

Uebrigens haben die Spanier dieses Verfahren offenbar von den Römern erlernt, indem bereits Columella dasselbe fast auf ganz gleiche Weise anführt. *)

Pottrosinen oder *Topfrosinen* sind nach Martius eingetrocknete spanische Weintrauben, die man in Töpfen mit Kalk umschüttet zu uns bringt, die aber doch wohl zu den Seltenheiten gehören. Griechen und Römer kannten mancherlei Methoden, die Trauben geraume Zeit so aufzubewahren, dafs sie ihre äufsere Form und Saftigkeit behielten, was nicht weiter hierher gehört. **)

§. 3.

Uebersicht der bekanntesten Rosinensorten.

Wir haben schon oben gesehen dafs gute Rosinen nur in Ländern, deren Klima ein sehr mildes ist, erhalten werden können; besonders scheinen die Gegenden, welche das mittelländische Meer bespült, dazu am geeignetsten zu seyn; und nur allenfalls in einigen Distrikten von Ungarn noch könnten Rosinen erhalten werden, von woher doch dergleichen wenigstens heutzutage keine in den Handel kommen, obgleich noch Cartheuser in seinen bekannten Schriften von ungrischen Rosinen redet. Es lassen sich aber unterscheiden:

1. *Französische Rosinen:* Passulae vulgares vel gallicae, auch Kisten-Rosinen, *Raisins de Caisse* genannt. — Sie sind gelb und sehr süfs, auch werden davon viele nach Afrika verschickt, wo sie, zumal auf den Carawanenzügen durch die Wüsten, verzehrt werden. Sie gehören zu den Früchten, die man nach Guillemin etwas seltsam les quatre mendians nennt.

---

*) De re rustica XII Cap. 16.

**) Man vergleiche Columella Lib. XII Cap 43. Baptist Porta de Villis pag. 578.

Digitized by Google

Die französischen Rosinen kommen besonders aus Languedoc und der Provence (sie heifsen auch Jubis oder Rubis, Piccarden, Muscatrosinen), von Toulon, Aubagne, Pezena, besonders aus Marseille, *Passulae massiliaticae;* zu den Zeiten des Tabernaemontanus hielt man diese für die besten, auch Zorn nennt sie eine ganz vorzügliche Sorte, die den gewöhnlichen oder *Korb-Rosinen* vorzuziehen sey; sie haben nach ihm eine schwarzblaue Farbe.

2. *Italische Rosinen.* Nur in den südlichen Theilen dieses Landes, zumal in Calabrien, Sicilien und auf den liparischen Inseln scheint man sich damit zu befassen, denn die Triester Rosinen, deren Martius gedenkt, stammen kaum aus der dortigen Gegend. Die aus Calabrien kommenden sind auf Fäden gereihet und werden vielleicht noch, wie einst im Alterthume, in dem Rauche der Schmiede-Essen getrocknet; sie sind grofs, sehr süfs, blaulich oder grau und haben sonst mit den spanischen grofse Aehnlichkeit. Ob die auf Bindfaden gereiheten und zur Essigbereitung dienenden *Belvederrosinen,* wovon Martius redet, aus Italien oder aus andern Gegenden kommen, konnte ich nicht erfahren. Sonst brachte man aus Italien viele Rosinen in Körbe gepackt (Korb-Rosinen), die aber nicht sehr geachtet waren. Auch die *liparischen Corinthen* werden blos zum Färben benutzt.

Die Römer scheinen zu den Speisen sich blos der grofsen Rosinen bedient zu haben, indem Apicius in seinem Werke über die Kochkunst immer anmerkt, dafs man die Kerne herausnehmen müsse.

3. *Griechische Rosinen.* Im Alterthume scheint man vorzugsweise nur grofse Rosinen zubereitet zu haben, wie schon aus dem Namen der Trauben (Boumasti, Ochsenauge) hervorgeht, die sie dazu verwendeten. *)

*) Der Spanier Clemente de Roxa hat mehrere Trauben-

Digitized by Google

Die jetzt bei uns vorkommenden *Sultania-Rosinen* dürften auch griechischen Ursprunges seyn; sie sind gelb, bedeutend gröfser als die gemeinen blauen Corinthen, aber auch viel kleiner als die gewöhnlichen grofsen Rosinen, von Gestalt meistens ganz rund und ohne Kerne; auch stehen sie höher im Preise als die übrigen käuflichen Rosinensorten.

Der Rosinen aus der Insel Samos gedenkt Martius; besonders gehören aber die allbekannten kleinen Rosinen oder *Corinthen* hierher, die lange aus der Gegend von Corinth kamen und davon ihren Namen erhielten, jetzt aber von den Inseln des jonischen Meeres, Ithaca, Cephalonia, Zacynthus, aber überdem noch aus Morea, Vortiza, Patras, Missolunghi u. s. w. kommen. Es sollen jährlich an 17 Millionen Pfunde verführt werden, wovon sieben auf die Insel Zante kommen, im Werthe von drei Millionen Franken. Nach Spielmann werden jährlich an 100,000 Centner verführt. In den jüngsten Zeiten machte man den Versuch, die Corinthentrauben nach Corsika zu verpflanzen, um diesen einträglichen Handelszweig den Franzosen zuzuwenden. Es gibt nebst den gemeinen schwarzen auch blaue, rothe und lohfarbige Corinthen.

Nach Martius werden die Corinthen-Trauben dann gesammelt, wenn ihre rothe Farbe in das Purpurrothe geht; man legt sie in Körben auf eine abhängige Tonne, um das Ablaufen des freiwillig ausfliefsenden Saftes zu begünstigen und wendet sie öfters; nach dem Trocknen entfernt man die Kämme und bringt die Rosinen in Fässer.

4. Spanische Rosinen. Passulae hispanicae. So wie Spanien besonders reichlich süfse und geistreiche Weine liefert,

---

sorten mit diesem Namen bezeichnet; im Spanischen heifsen sie Tetas de Vaca und zeichnen sich durch die Gröfse der Beeren aus; es gehören dahin Vitis vinifera sulcata, longissima, macrobotrys u. s. w.

Digitized by Google

eben so reichlich und vortrefflich sind die Rosinen, die aus dieser fruchtbaren Halbinsel kommen. Besonders berühmt und geschätzt sind die *Malaga-Rosinen*, auch Muskateller-Rosinen genannt; sie sind in Deutschland sehr verbreitet, wie man denn namentlich in den Hamburger Droguen-Berichten meistens nur diese angeführt findet. Eine aus diesen erlesene Sorte sind die *Kloster-Rosinen*, wovon die schönsten und besten in den Weinbergen bei Velez Malaga erzielt werden. Granada liefert zwar sehr viele Rosinen, die jedoch weniger geachtet sind als die vorigen. Aus Spanien stammen ferner die bläulichen, fleischigen *Pickrosinen*, *Pickzibeben* oder *lange Rosinen*, die sich durch ihren höchst süfsen lieblichen Geschmack auszeichnen; eine andere *lichtgraue Sorte* ist zwar gröfser, aber weniger schmackhaft und wird darum auch minder geschätzt als die vorigen,

Endlich sind noch die *Alicant-Rosinen* zu erwähnen, die jedoch im Grunde nichts anderes sind, als Rosinen aus der spanischen Provinz Valencia.

Abbild. Zenker Waarenkunde Taf. III fig. 3.

5. Levantische Rosinen. Von den ältesten Zeiten an bis auf den heutigen Tag wurden Rosinen aus mehreren Provinzen der Levante, insbesondere aus Klein-Asien und Syrien nach Europa in den Handel gebracht. Nach Galen kamen ehemals dergleichen aus Cilicien, Galatien und Pamphylien, auch ist es nicht unwahrscheinlich, dafs die Rosinentrauben ursprünglich aus dem Orient nach Corinth und von da nach den jonischen Inseln verpflanzt wurden; aus Cilicien kamen vorzugsweise kleine Rosinen, aus Pamphylien gröfsere schwarze, und so wird es verständlich, warum die Corinthen von einigen Pharmakologen *Passulae Ciliciae* genannt werden. Galen kannte übrigens schon Passulae subflavae, nigrae, dulces, subausterae und einige andere.

Heutzutage erhält man aus Asien noch folgende Sorten:

Digitized by Google

a. *Rosinen aus Damascus;* Passulae damascenae. Sie werden in Schachteln verschickt, sind fast einen Zoll lang, platt gedrückt, bisweilen auch rund, braungelb, von sehr süfsem zuckerartigen Geschmacke und angenehmem Muskatgeruche.

6. Rosinen aus Smyrna: sie gleichen den vorigen sehr, werden aber in Fässern verpackt nach Europa geschickt; es gibt davon 2 Spielarten, nämlich rothe (Carabuno) u. schwarze.

Abbild. Zenker Waarenkunde Taf. IV fig. 1. 2.

§. 4.

Uebersicht einiger zu Rosinen tauglichen Varietäten des Weinstocks.

Kaum von irgend einem andern Gewächse kennt man so zahlreiche Formen und Spielarten als von der Weinrebe, die in Hinsicht der Gröfse und Stärke des Stammes, der Beschaffenheit der Blätter und zumal der Früchte die mannichfaltigsten Verschiedenheiten zeigen, und was hier besonders in Betracht kommt, auch in Rücksicht ihrer Vegetationsart und Reifzeit merklich von einander abweichen, daher es ein Umstand von der gröfsten Wichtigkeit für den Weinbau ist, in jeder Gegend genau die ihrem Boden und andern Verhältnissen angemessensten Sorten mit kluger Umsicht auszuwählen. Die Rosinentrauben gedeihen nur im wärmeren Theile von Europa; man wird sie daher in Deutschlands Weinbergen vergeblich suchen, und höchstens nur in Gärten findet sich hie und da eine oder die andere von einem Liebhaber der Rebenzucht als Seltenheit cultivirt.

Man kann sie folgendermafsen anordnen:

A. Corinthentrauben mit kleinen samenlosen Früchten.

a. *Vitis corinthiaca Risso.* *) Acino minuto subsphaerico virescente pellucido, succo dulciori.

*) Histoire natur. des product. de l'Europe merid. Vol. II p. 188.

Digitized by Google

V. corinthiaca. Foliis ovatis subtrilobis subtus villosis, uva mediocri subflaccida, acinis ochroleucis pruina alba obductis, epicarpio tenui operculato, sarcocarpio succulento saccharato. Linnaea. Vol. 3 p. 147.

Uva passa bianca. Onomatologia bot. V. 9 p. 507 Nr. 145.

Diese Varietät der Vitis vinifera ist offenbar die Mutterpflanze der *Sultania-Rosinen*, und diese sind offenbar die Passulae ciliciae des Galen; er sagt vergleichend mit den grofsen Rosinen: Aliae quaedam sunt his contrariae solidae et crassae, quae nullum prorsus semen habent. Crescunt hae in Cilicia, colore subflavo u. s. w, *)

Es gibt davon auch eine schwarze Spielart. Uva passa nera der Onomatologia botanica Nro. 146.

b. *Vitis apyrena Risso* (loco citato). Acino minimo subsphaerico pellucido, succo dulci, semine saepe carente.

Der vorigen nahe verwandt, aber durch die noch auffallendere Kleinheit alle Theile deutlich verschieden.

c. *Vitis minuta Risso* (pag. 210). Acino minimo elliptico, nigro-violaceo, succo dulci, semine carente.

Corinthentrauben, Weinbeerlein. Onomatologia botan. loc. cit. Nro. 36.

V. passula: acinis minimis nigerrimis dulcissimis, plerumque aspermis. Presl. Flor. Sicul. p. 201.

V. acinis omnium minimis, sole siccari statutis. Cup. hort. cathol. 234.

Tuccarineddu, Niuriduzzu, chi esicatu, cloe impassito, vien chiamato Passulana di lu nortru Regnu. Sicul.

Abbild. Zenker Waarenkunde Bd. 1 Tab. III fig.
Plenk plant. medicin. t. 145.
Düsseldorf. Sammlung 11. Lief. Nro. 5.

Dies ist die Mutterpflanze der gemeinen kleinen schwarzen Rosinen oder Corinthen.

*) De alimentorum facultatibus Lib. 2 Cap. 10.

B. Rosinentrauben mit grofsen langen samenlosen Früchten.

a. *Vitis asperma:* acinis magnis duris flavis suavibus submoschatis aspermis. Presl. flor. Sicul. Vol. I p. 202.

V. oblongo fructu majori rarulo calloso flavo suavi gustu ac nonnihil moschum sapiente Cup. hort. cathol. 233.

Zibibu Sicul.

Diese eigenthümliche Rosinen-Art scheint bei uns nicht häufig vorzukommen.

C. Rosinentrauben mit grofsen runden samenhaltigen Früchten.

Vitis apiana Plinii. Die Muskatellertraube, Zibebentraube. Grofse Rosinentraube.

Zenker Waarenkunde Bd. 1 Taf. II optime!

Mehrere besondere Spielarten, welche grofse runde Rosinen liefern, gehören noch hierher.

a. *Vitis apiana Risso* (pag. 226) acino medio sphaerico nigro-violaceo, succo saccharato moschato.

V. apiana. Clemente de Roxas (Moscatelles) mit zahlreichen in Spanien häufig cultivirten Spielarten: generosa, moschata, obovata, Isidori, pseudo-apiana, Elisabeth u. s. w. Roemer et Schultes System. Vegetabil. T. V p. 309.

V. apiana: Foliis 3 — 5 lobis planis subtus pilosulis, uva magna densa, acinis ochroleucis punctatis pruinosis, epicarpio denso, sarcocarpio duriusculo, sapore peculiari moschato vel Ribis nigri baccas aemulante Linnaea l. c. p. 151. Variat acinis rubris, coeruleis et nigris.

Dies ist die Mutterpflanze der so beliebten grofsen spanischen oder Muskateller-Rosinen.

b. *Vitis massiliensis Risso* (p. 228). Acino magno sphaerico, rubro violaceo-nigro, succo dulci saccharato.

Diese mit ihren verwandten Formen liefert die von unsern Vorfahren so geschätzten Marseiller Rosinen. *) Dahin

*) Man vergleiche Chomel Abrégé de l'histoire des plantes usuelles. Paris 1725. Vol. I pag. 110.

Digitized by Google

gehören auch die weiſse Cibebe aus Provence Onomatologia botanica l. cit. Nro. 27; ferner Nro. 28 schwarze Cibebe aus Provence, Nr. 33 weiſse türkische Cibebe, Nr. 34. Cibebo bianco.

c. *Vitis alicantia Risso* (p. 216). Acino medio elliptico nigro succo rubescente dulcissimo.

Von ihr die alicantischen Rosinen.

d. *Vitis allobrogica.* Pfundtraube, Rosinentraube, Raisin de livres, Raisin grappe Dauphine; mit groſsen eirunden und schwärzlichen Beeren, welche sehr groſse und schöne Trauben bilden, die sich lange aufhalten lassen. Onomatologia botanica Nro. 126.

Grade diese Varietät scheint schon sehr frühzeitig zu Rosinen benutzt worden zu seyn.

D. Rosinentrauben mit groſsen langen kernhaltigen Beeren.

Dactylides. Clemente de Roxa cum formis variis. Roemer et Schultes S. V. Vol. 5 p. 308.

a. *Vitis liparica:* Acinis acutis maximis duris flavis sapidissimis. Presl. flor. Sicul. 1 p. 202.

V. fructu multo majori rarulo calloso flavo suavi gustu ac nonnihil moschum sapiente Cup. hort. cathol. l. cit.

Graeca di Napuli, e di questa si fannu li passuli in Lipara. Sicul.

Dies ist die Mutterpflanze der wahren liparischen Rosinen, wovon allem Ansehen nach nur eine schlechte Sorte zu uns kommt, die zum Färben gebraucht werden, denn die von der vorstehenden Varietät erhaltenen Rosinen gehören ohne Zweifel zu den gröſseren und vorzüglicheren Sorten.

b. *Vitis damascena:* foliis ovatis trilobis subtus pubescentibus, uva magna ramosa flaccida, acinis magnis caeruleis pruina caesia obductis, epicarpio subdenso, sarcocarpio sapido dulcique.

Digitized by Google

Linnaea l. c. p. 151. Onomatologia botanica Nro. 41 (variet. sphaerica).

Uva damascena Tabernaemont. Kräuterb. 1287 Icon. Zenker Waarenkunde Vol. 1 Taf. 3 fig. D.

c. *Vitis maroccana Risso* (p. 235). Acino maximo cordiformi, rubro-violaceo succo dulci.

V. africana. Linnaea l. c. p. 151.

d. *Vitis Salernitana Risso* (p. 231). Acino medio ovato nigro-violaceo, succo dulcissimo.

e. *Vitis alexandrina*: foliis quinquelobis subglabris, uva magna flaccida ramosa, acinis inaequalibus ex viridi-flavis, pruina alba obductis, epicarpio denso, sarcocarpio sapidissimo aromatico.

Muscateller von Alexandria, Muscat à gros grains, Muscat long, Pâla musqué, Raynon da coq. Vitis perogulana. Mit dreieckigen unten blafsgrünen Blättern, grofsen, sehr langen, weitbeerigen Trauben, deren grofse, fleischige und gelbliche Beeren einen starken Muskatellergeschmack und eine Form fast wie Pflaumen haben, zu ihrer Zeitigung eine sehr heifse Mittagssonne erfordern und spät reif werden. Onomatolog. bot. p. 594. Nr. 112.

Vitis pergulana, acinis prunorum magnitudine et forma. C. Bauh. Pin. 298. Tilli Catalogus plantarum horti Pisani pag. 173.

Dies sind die Traubensorten, von welchen vorzugsweise jene Rosinen erhalten werden, von denen oben unter dem Namen der *levantischen* die Rede war.

Digitized by Google

Ueber das Lebendiggebären des Blutegels

von

L. G. Müller.

Die Mittheilung des Herrn Apotheker Geiseler im 2ten Hefte des 7ten Bds. dieser Annal. über die Vermehrung der Blutegel veranlafst mich zu nachfolgenden Beiträgen:

Zu Anfange des Monats Mai kaufte ich ein halbes Schock Egel von mittlerer Gröfse, that sie in ein Glas, welches 1½ Maafs Wasser fassen konnte, füllte selbiges lagenweise mit Moos und zerbröckeltem Torf bis zur Hälfte an und gofs so viel Wasser darauf, als eben hinreichend war, um beides zu bedecken. So wurden sie nun an einen hellen Ort gestellt, das Wasser nach Gutbefinden alle 3, 4 auch wohl 8 Tage durch frisches ersetzt und die Blutegel jedesmal gehörig abgespült, doch ohne sie zu sehr zu beunruhigen. Zeigte sich vom Moose ein fauliger Geruch, so wechselte ich das Wasser um so öftrer, damit ihnen derselbe nicht schade. Auf diese Art verfuhr ich bis Anfang September, wo ich sie sämmtlich mit dem Torf und Moos herausnahm, um beides zu erneuern und das Glas zu reinigen. Zu meiner nicht geringen Verwunderung fand ich darin elf kleine Blutegel, von der Länge kaum eines Zolles und der Breite eines starken Zwirnfadens, welche sich ganz munter herumbewegten. — Sie waren weder aus Eiern noch aus Cocons entstanden, denn ungeachtet täglicher Beobachtung habe ich nie etwas dem Aehnliches entdecken können; und doch war es mir auffallend, gerade 11 Stück zu finden, denn eben so viel erhielt auch Defaux aus einem geöffneten Cocon. Ich sonderte diese kleinen Blutegel in ein eben so zugerichtetes Gefäfs wie das bisherige, und sie hielten sich sehr gut, nahmen immer mehr zu, so dafs sie am 30. Oct. beinahe noch einmal so grofs als vor

Digitized by Google

6 Wochen waren. Es starb davon bei dieser Behandlungsart bis zum 20. Oct. keiner; am 21. desselben Monats fand ich einen und am 24. wieder einen todt. Die übrigen erhielten sich sämmtlich gut, bis sie zu den bekannten Zwecken verwendet wurden.

Auch schon Kuntzmann stimmt hiermit überein, denn er sagt: »Nach meinen Beobachtungen, die ich einige Mal zu machen Gelegenheit hatte, muſs ich vermuthen, daſs der Blutegel zu den lebendige Junge gebärenden Würmern gehört. Ich fand nämlich zu verschiedenen Jahreszeiten bei Apothekern in den Gläsern, worin sie ihre Blutegel aufbewahrten, eine Menge kleiner Blutegel, die kaum die Länge von drei Linien und ganz die Zeichnung der ausgewachsenen Egel hatten; diese erschienen jedesmal plötzlich, so daſs am Tage zuvor auch noch nicht einer bemerkt worden, und am folgenden Morgen deren eine groſse Menge vorhanden war. Daſs diese aus Eiern sich entwickelt haben sollten, ist nicht wohl möglich; wenigstens sah man in den Gläsern, aus denen öfters das Wasser abgegossen und durch frisches ersetzt wurde, nicht eine Spur davon; ja in einem Falle weiſs ich, daſs der Apotheker am Tage vorher, als die jungen Egel sich fanden; die Egel selbst erst gekauft und sie in ein völlig reines Glas mit frischem Wasser gesetzt hatte. Bei dem Einkauf selbst, so wie am Tage der Einsetzung, war durchaus kein kleiner Egel bemerkt worden, was, wenn sie etwa zufällig an den gröſsern Egeln angehangen hätten, bei der groſsen Menge, die sich zeigten, hätte bemerkt werden müssen.

Diese und andere Beispiele pro et contra, habe ich in der Schrift: »der medicinische Blutegel (Hirudo medicinalis) oder naturhistorische Beschreibung des Blutegels nebst praktischen Regeln über Fang, Aufbewahrung, Fortpflanzung, Krankheiten und Transport desselben, so wie über

Digitized by Google

seinen medicinisch-chirurgischen Gebrauch und seine Anlegung. Ein Hülfsbüchlein für Aerzte, Wundärzte, Apotheker und alle Diejenigen, welche sich mit der Zucht und dem Handel dieser Thiere beschäftigen. Nach vieljährigen Erfahrungen und mit Benutzung der neuesten Methoden. Mit Abbildungen. 8. 70 S. Quedlinburg u. Leïpzig bei G. Basse» mitgetheilt, und werde dieselben bei einer nöthig werdenden neuen Auflage noch mehr bereichern. Ich möchte nur den anderswo bereits ausgesprochenen Wunsch wiederholen, dafs denkende Blutegelzüchter ihre Erfahrungen über so manche darin berührte Punkte mir oder in dazu geeigneten Journalen mittheilten. Leider ist dies bis jetzt noch wenig beachtet, obgleich das Werkchen sich des entschiedensten Beifalls erfreuete und Herr A. W. L. Scheel, der ganz neuerdings eine schätzbare Anweisung über Einrichtung der Blutegel-Fortpflanzung herausgegeben hat, es darin als das beste Werk über diesen Gegenstand empfahl.

So werthvoll auch die obenerwähnte Mittheilung des Herrn Geiseler ist, so scheint mir doch die daraus gezogene Vermuthung, dafs die lebendig geborenen jungen Blutegel vielleicht *später* in Schleim gehüllt zu 7 — 12 ihrer weitern Vervollkommnung entgegen reifen mögten, zu gewagt, da man derselben, so weit mir bekannt, kein Analogon zur Seite stellen kann. *)

*) Vergl. hiermit die Abhandlung von Herrn Drees in Bd. IX. S. 229 dieser Annalen. D. R.

Digitized by Google

Bemerkungen
über die im vollendeten letzten (zweiten) Bande der von Brandt und Ratzeburg herausgegebenen medicinischen Zoologie enthaltenen neuen anatom.-physiologischen Beobachtungen am medicinischen Blutegel

vom

Akademiker Dr. Brandt

in St. Petersburg.

Beim Beginn der Bearbeitung der Anatomie und Physiologie des medicinischen Blutegels für den zweiten Band der medicinischen Zoologie glaubte ich in Betracht der Menge bereits vorhandener Untersuchungen und Schriften (es wurden nicht weniger als 13 Monographieen und 16 einzelne Abhandlungen, die pharmaceutischen nicht eingerechnet, benutzt) kaum hoffen zu dürfen, irgend etwas zu finden, was nicht schon bekannt sey. Jedoch die beinahe ein Jahr hindurch fortgesetzten Beobachtungen zeigten, wie schwer es sey, einen Gegenstand so zu behandeln, dafs sich darüber nichts Neues mehr sagen lasse; denn es konnte nicht allein bei jedem einzelnen System von Organen Manches berichtigt werden, sondern es fanden sich auch mehrere ganz unbekannte Thatsachen. In die letztere Kategorie gehört:

1) Die Auffindung mehrerer Muskelpartien, die bisher übersehen wurden.

2) Die Nachweisung eigenthümlicher in den Schlund mündender Drüsen, wahrscheinlich Speicheldrüsen.

3) Die Entdeckung eines eigenthümlichen kleinen Nervensystems für die Mundtheile und dem Magen analog den Eingeweidenerven der Insekten und den von mir (s. medicinische Zoologie Helix pomatia und Sepia officinalis) auch bei den Schnecken und Sepien nachgewiesenem System.

Digitized by

4) Die Wahrnehmung eigenthümlicher Gefäfsstämmchen, die vom Rücken nach dem Bauche verlaufen.

5, 6) Die Beobachtung einer eigenthümlichen den Grund der Fluthenscheide umgebunden, der Prostata vergleichbaren Drüsenmasse und einer drüsenreichen Schleimhaut im Fruchthalter.

Als berichtigende und die Kenntnifs einzelner Organensysteme erweiternde Beobachtungen sind wohl anzusehen:

1) Die auf mikroskopische Beobachtungen gestützte Nachweisung von drei wahren Lebermassen, deren Existenz nur von wenigen Naturforschern, aber ohne gehörige Beweise angenommen wurde.

2) Die genauere Analyse der Beschaffenheit der Kiefer u. Zähne des Blutegels mit ihren eigenen Muskeln und Scheiden.

3) Die genauere und feinere Anatomie des Verdauungskanals, worüber zeither die Beobachter in ihren Darstellungen nicht übereinstimmten.

4, 5, 6) Die umfassendere Darlegung des merkwürdigen Schleim absondernden Apparates, so wie der feinern Verzweigungen der Bauchnervenkette und der Gefäfssysteme. Besondere Beachtung dürfte hierbei auch noch verdienen, dafs ich durch mikroskopische Untersuchungen die venöse Natur des Rücken- und Bauchgefäfses und die arterielle Function der Seitengefäfse erwiesen zu haben glaube.

7) Die Widerlegung der fast allgemein herrschenden Angabe, dafs der Egel eigenthümliche Respirationsorgane besitze, durch meist neue Gegengründe.

Alles zur Erläuterung Nöthige ist von mir nach der Natur gezeichnet u. von Hrn. Weber in Berlin auf 2 in der medicinischen Zoologie enthaltenen Tafeln trefflich in Kupfer gestochen worden. *)

*) Vergl. hierüber S. 230 — 297 des angeführten Werks mit den Tafeln XXVIII bis XXX. D. R.

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Therapie, Arzneiformeln, Toxikologie und Miscellen.

Spiraea Ulmaria.

Ueber dieses alte, vergessene, hin und wieder nur noch als Volksmittel gebrauchte Arzneimittel theilt Dr. Stägemann im Archiv für med. Erfahrung von Horn, Nasse u. Wagener, März u. April 1833 S. 220, einige Beobachtungen mit, nach welchen dasselbe bei Retentio mensium sich sehr heilsam zeigt. Die Wirkung dieses Mittels in dem bemerkten Falle wurde ihm von einer alten Frau erzählt, die ihm dasselbe unter der Form eines Thees von gleichen Theilen Herba et Stipites Spireae Ulmariae, Herba Serpilli, Herba Veronicae und Flores Tiliae bei diesen Krankheiten anzuwenden rieth.

Gratiola.

Zur Erregung einer antagonistischen Reizung bei Gehirnkrankheiten, vorzüglich bei Hypertrophien oder Hydrocephalus acutus der Kinder ist die Gratiola nach den Beobachtungen von Dr. Stägemann eines der wirksamsten und bedeutendsten Mittel.

Oleum crotonis.

Nach den Beobachtungen desselben Arztes hat sich das Crotonöl bei Wassersuchten sehr heilsam bewiesen (a. a. O. 222).

Digitized by Google

Anwendung der Deplacirungs-Methode, auf die China insbesondere

und

über die Formeln für die Präparate dieser Rinde, und die genauen Resultate, welche nach dieser Methode erhalten werden

von

Boullay, Vater und Sohn.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie XIX, 393. Fortsetzung der Abhandlung Bd. VII S. 314 dieser Annalen.)

Wenn es uns gelang, in unserer Abhandlung über die Filter-Presse (s. a. a. a. O.) die Wirkungen der Capillarität und des Drucks, die in dem Realschen Apparate und der Kaffeemaschiene à la Dubelloy thätig sind, mit einiger Klarheit auseinander zu setzen, so wird es uns ohne Zweifel auch gelingen, die Vortheile diese Verfahrens darzuthun gegen die gewöhnlichen Methoden des Auspressens und seine Einfachheit, wenn man die Flüssigkeitssäule wegläfst.

Unser heutiger Zweck ist die Anwendung dieser Methode, welche wir die *Deplacirungs-Methode* (méthode de dèplacement) nennen, auf einige pharmaceutische Produkte zu zeigen, und ihren Nutzen für die Pharmacie und chemischen Künste.

Es ist zwar die Pflicht des Apothekers, bei seinen Operationen mehr auf die Vervollkommnung der Produkte als auf Oekonomie zu sehen, doch wird er auch dahin streben, den besten Theil der Substanzen möglichst áuszuziehen um Verluste zu vermeiden. Betrachten wir den gröfsten Theil unserer Formeln, besonders die der Tincturen, so findet man, nach Anführung der relativen Dosen der Ingredienzien, die

Art zu operiren u. s. w. gewöhnlich nach dem Zusatz »man soll abgiefsen und filtriren«, ohne auf die beträchtliche Menge von Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen, welche in den Substanzen zurückgehalten wird, und die eben so gesättigt ist mit aufgelösten Bestandtheilen als die abfiltrirte und man kann eben diese zurückgehaltene Flüssigkeit so leicht erhalten, indem man sie durch eine andere geeignete verdrängt.

Bei der Bereitung der Extracte wird eine grofse Quantität Wasser angewandt, die man nachher, zum Nachtheil für den Arbeiter wie für die Güte des Produkts, verdampfen mufs, und man erhält doch nicht alles, was man auf einem einfacheren Wege erhalten kann. Man sieht leicht ein, welch eine grofse Zahl von Präparaten hierher gehört, und dafs wir tausendfache Gelegenheit haben werden, auf diesen Gegenstand zurückzukommen; gegenwärtig wollen wir uns beschränken, unsere Ansichten auf die Medikamente anzuwenden, deren Basis die Chinarinde ist.

Wässrigtes Chinaextract.

Unsere vergleichenden Versuche wurden zuerst mit China grisea (Cinchona Condaminea), die im Codex als officinelle China aufgenommen ist, angestellt; wir wiederholten sie mit China regia oder Calisaya und erhielten den Beweis, wie es vorherzusehen war, dafs die Deplacirungs-Methode auf alle Arten gleich gut sich anwenden lasse.

Chinaextract durch Maceration.

Verfahren von la Garaye. Nach dem vom Grafen von la Garaye 1746 empfohlenen Verfahren wird die China mit 40 Theilen Wasser zu zwei Malen unter Umschütteln einen Tag und länger macerirt. Wir haben graue China mit zwei Dritteln der vorgeschriebenen Menge Wasser 24 Stunden lang macerirt, die Flüssigkeit wurde dann abfiltrirt und durch das letzte Drittel ersetzt. Dieses wurde nach gleicher

Digitized by Google

Maceration von der Chinarinde durch Abgiefsen und Auspressen getrennt, filtrirt und für sich verdunstet. Die beiden anfangs bernsteinfarbigen Auszüge wurden durch die Wirkung der Wärme intensiv roth und trübe. Sie wurden, ohne Aufkochen, bis auf einige Unzen eingeengt und gaben nach Erkalten und Filtriren auf dem Filter einen Bodensatz. Die Verdunstung wurde im Wasserbade beendet.

Der erste Auszug gab ein rothes, in Wasser fast völlig lösliches, hygroskopisches, bitteres und saures Extract; der zweite ein weniger lösliches, weniger hygroskopisches und mehr gefärbtes.

4 Unzen gepulverte graue China lieferten:

Der erste Auszug: 5 Drachmen Extract
— zweite — ½ — —
5½

Also etwas mehr als ⅛ der angewandten China.

Verfahren nach dem Codex. Hiernach wird die China erst mit 6, dann mit 4, im Ganzen also mit 10 Th. Wasser durch eine zweimalige zwölfstündige Maceration ausgezogen.

Wir behandelten 4 Unzen derselben China nach diesem Verfahren und dampften die beiden Auszüge besonders ab. Der erste trübte sich, der zweite färbte sich roth und trübte sich noch mehr. Nach dem Filtriren gaben sie ein wenig gefärbtes, in Wasser völlig lösliches, hygroskopisches, adstringirendes, bitteres und saures Extract:

Der erste Auszug: 2½ Drachme trocknes Extract
— zweite — 1½ — — —
4

Im Ganzen ⅛ der angewandten China.

Dieses Extract war weniger gefärbt als das vorige, ohne Zweifel, weil es wegen der geringeren Menge des zu verdampfenden Wassers eine kürzere Zeit der Wirkung der Wärme ausgesetzt war.

4 Unzen graue China erfordern nach dem Verfahren des Codex für die erste Maceration 1½ Pfund kaltes Wasser. Durch Decantiren erhält man davon 14½ Unze. Setzt man ein neues Pfund Wasser zu, so ist das Pulver durch 1 Pfund 9½ Unze Wasser befeuchtet. Nach der Maceration erhält man davon durch Auspressen 1 Pfund 2½ Unze Flüssigkeit, welches mit dem zuerst abgegossenen Macerate 2 Pf. 1 Unze ausmacht. Das Pulver und die Leinwand halten also 7 Unzen, selbst 7½ Unze zurück, wenn man die von dem abgesonderten Macerate erhaltene Menge Extract mit in Rechnung bringt. Da das Pulver allein 6 Unzen zurückhält, so muſs das Linnen 1 bis 1½ Unzen absorbirt haben. Diese 7½ Unzen Flüssigkeit sind eben so gesättigt als die der zweiten Maceration, da sie einen Theil derselben ausmachten, es findet also ein entsprechender Verlust statt, 43 Gran für das Ganze, oder 35 Gran für 6 Unzen. Dieses Resultat lieſs sich leicht beweisen. Man brauchte das Pulver nur in einen Trichter zu bringen, nachdem es zuvor noch mit einer Unze Wasser imprägnirt war, um es damit zu sättigen und dann durch 7 Unzen Wasser dasjenige zu verdrängen, welches von dem Pulver zurückgehalten wurde. Wir erhielten durch dieses Verfahren 36 Gran eines trocknen dem vorigen ähnlichen Extractes.

Deplacirungsmethode. Es ist ersichtlich, daſs man nach dieser Methode eine Menge Fragen, die beim Ausziehen der Körper in Betracht kommen, angemessen lösen kann, die Zeit der Maceration, die Quantität des Wassers, die Temperatur desselben u. s. w.

Um zuerst die zur Ausziehung der Chinarinde nöthige Quantität Wasser zu bestimmen, wurde gevulverte Chinarinde im Trichter mit dem doppelten Gewichte Wasser befeuchtet und nach zwölf Stunden letztes durch eine gleiche Quantität verdrängt, und so fort, bis wir eine Menge Extract

erhielten, die eben so viel oder mehr betrug wie, nach dem Verfahren des Codex oder nach la Garaye.

4 Unzen graue Chinarinde wurden in fünf Malen mit 2½ Pfund Wasser behandelt, und blieben nach jedem Aufguſs eines frischen Theils Wasser zwölf Stunden damit in Berührung, Die einzelnen Macerate gaben folgende Produkte:

1.	Macerat	3 Drachmen	48	Gran	trocknes Extract
2.	—		65	—	—
3.	—		15	—	—
4.	—		9	—	—
5.	—		7	—	—
		5 Drachmen	1	Gran.	

Also ⅛ — ⅐ der angewandten China. Das erste Produkt war zerflieſslich, das zweite war es weniger und so fort; beide besaſsen einen adstringirenden, sehr bittern, sauren Geschmack, die andern waren bitter. Man sieht also, daſs die beiden ersten Macerate, die nur von einem Pfunde Wasser herrührten, eben so viel Extract gaben, als man durch 2½ Pfund Wasser nach Vorschrift des Codex erhält. Es bleibt noch übrig zu bestimmen, ob die zur Maceration nöthige Zeit durchaus nothwendig ist. Dieses läſst sich leicht durch eine ununterbrochene Auswaschung ohne vorherige Maceration bestimmen.

Methode der ununterbrochenen Deplacirung. 4 Unzen gepulverte graue China wurden in den Trichter gebracht mit 2 Pfunden Wasser. Man lieſs davon zuerst 4 Theile ablaufen, die für sich abgeraucht wurden, darauf noch 2 Theile, die zwei übrigen Theile wurden vom Pulver zurückgehalten. Die erste Flüssigkeit war sehr gesättigt, die andere war es viel weniger. Es wurden erhalten von der

1.	Flüssigkeit	5 Drachmen			trocknes Extract
2.	—	24	Gran	—	—
		5 Drachmen	24	Gran	

Digitized by Google

Also ohngefähr $^1/_6$ der angewandten China. Dieses Extract war zerflieslich, in Wasser völlig löslich, zusammenziehend, sehr bitter und sauer. Die Menge desselben war fast eben so grofs, wie nach dem la Garayeschen Verfahren, bei welchem man sieben Mal mehr Wasser anwenden mufs. Dieser Versuch beweist demnach, dafs es eben so unnöthig ist, eine so grofse Menge Wasser bei der Bereitung des la Garayeschen Salzes anzuwenden, als eine längere oder kürzere Maceration. Der Nutzen unseres Verfahrens rücksichtlich der Bereitung und Güte dieses Präparats liegt am Tage.

Die Resultate, welche wir durch Behandlung der gelben China mittelst der ununterbrochenen Deplacirung erhielten, bestätigen dieses ebenfalls völlig. 4 Unzen Königschina mit $1^1/_2$ Pfund Wasser (6 Theilen) behandelt, lieferten;

von den ersten Pf.	2 Drachm.	50 Gran	trocknes	Extract
— halben —		10 —	—	—

Im Ganzen also 3 Drachmen oder $^1/_{12}$ — $^1/_{11}$ des Gewichts der China.

Es ergibt sich also, dafs die Flüssigkeit, welche nach dem Verfahren der Deplacirung von dem Ausziehen eines Pulvers erhalten wird, eben so gesättigt ist, sie mag ohne oder mit Anwendung eines fremden Drucks abfliefsen. Die Länge des Zuges der Flüssigkeit durch das Pulver ist das wahre Mittel, sie zu sättigen. Ein gerader in seinem oberen Theile cylindrischer Trichter ist der Apparat, welchen man anwenden mufs, und unsere Resultate würden noch schärfer gewesen seyn, wenn wir eines solchen, statt eines gewöhnlichen ausgebogenen Trichters uns bedient hätten.

Wenn man schwer angreifbare Körper behandelt und den Zug der Flüssigkeit verlängern will, ohne Apparate von grofsen Dimensionen anzuwenden, so kann man das Pulver

in mehrere Gefäfse vertheilen, und die Flüssigkeit durch jeden Theil successiv durchlaufen lassen, wie beim Auslaugen der Salpeter-Materialien.

Chinaextract durch Auskochen.

Nach dem Codex von 1818 ist die in dem vorhergehenden vorgeschriebene Menge Wasser von 32 Theilen auf 10 Theile reducirt. Wenn man hiernach 4 Unzen grauer China behandelt, so erhält man 6 Drachmen Extract von Pillenconsistenz, von dem durch Austrocknen 4½ Drachm. übrig bleiben. Wird aus dem ausgekochten Rückstande durch die Deplacirungsmethode die darin verbleibende Flüssigkeit ausgeschieden; so liefert diese noch 36 Gran trocknes Extract, und würde 44 bis 45 Gran liefern, wenn man die von dem Preſstuche absorbirte Flüssigkeit mit in Rechnung bringt.

Man würde also 5 Drachmen 8 Gran trocknes Extract erhalten können (⅙ — ⅐ des Gewichts der China), man erhält aber nur 4 Drachmen 36 Gran nach der bisher gebräuchlichen Methode. Diese Menge ist geringer als die, welche uns die Behandlung mit kaltem Wasser mittelst der ununterbrochenen Deplacirung geliefert hat. Man sieht hieraus eine Bestätigung der von Cadet de Vaux gemachten, von Baget, Blondeau, Guibourt u. a. bestätigten Erfahrung, daſs das kalte Wasser aus der China mehr auflöst als das heiſse, wenigstens in den von dem Codex vorgeschriebenen Gränzen. Man wird sich hiernach nicht wundern, wenn wir anführen, daſs der durch Auskochen bereitete Chinasyrup uns weniger bitter und weniger mit den wirksamen Principien beladen schien, als der nach dem Verfahren der ununterbrochenen Deplacirung dargestellte.

Wässrigter Chinasyrup.

Der Codex von 1798 und 1818 schreiben beide das Auskochen der Chinarinde vor; ihre Formeln unterscheiden sich

nur durch das Verhältniſs des Wassers, welches in dem alten das 32fache, in dem neuen das 10fache des Gewichts der China ausmacht. Henry und Guibourt schlugen die Infusion vor und 8 Th. Wasser, und Baumé die Maceration, aber 16 Theile Wasser. Die Formeln des Codex scheinen auf die Meinung sich zu stützen, daſs der Syrup um so mehr mit wirksamen Principien beladen sey, als er trüber ist; Henry und Guibourt scheinen zum Zweck zu haben, durch eine verlängerte Infusion die wirksamen Principe auszuziehen, und Baumé will denselben Zweck durch ein gröſseres Verhältniſs Wasser erreichen. Nach dem Verfahren des Codex, wie nach dem von Henry und Guibourt, wird man nach dem Auspressen der Rinde nur 6 Theile (¾) der Flüssigkeit wieder erhalten, indem das letzte Viertel von dem Pulver und Preſstuche zurückgehalten wird, und was also verloren geht.

Ohne die eine oder andere dieser Formeln zu modificiren, kann man das Ganze erhalten, wenn man das Pulver, statt des Auspressens in einen Trichter bringt und die dasselbe noch benetzende Flüssigkeit durch eine schickliche Quantität Wasser verdrängt. Aber es giebt für die Bereitung dieses Syrups ein sehr einfaches, rasches und exactes Verfahren. Dieses ist die Anwendung des kalten Wassers, nach Baumé, verbunden mit der Deplacirungs-Methode, wozu folgende Vorschrift:

6½ Unze fein gepulverte China werden in einem geraden, verlängerten und unten trichterförmigen Recipienten lose eingedrückt; einige Linien oberhalb der Oberfläche des Pulvers bringt man eine mit kleinen Löchern durchbohrte Scheibe an und gieſst nach und nach darauf 3 Pfund 12 Unzen (15 Theile) Wasser. Die ablaufende Flüssigkeit beträgt 3 Pfund (15 Theile); 12 Unzen (3 Theile) hält das Pulver zurück. In der abgelaufenen Flüssigkeit löst man bei mäſsi-

Digitized by Google

ger Wärme 2 Pfund (8 Th.) weifsen Zucker auf und kocht den Syrup ein bis zu 3 Pfund (12 Theilen). Dieser Syrup ist nach dem Coliren klar, fast ungefärbt, und bitterer als der nach den andern Vorschriften bereitete.

Weinigter Chinasyrup.

Bei der Bereitung des wässrigten und weinigten Chinasyrups und selbst des Chinaweins erscheint als der natürliche Zweck, Medicamente darzustellen, deren einziger Unterschied sich auf die auflösende Kraft und die besondern Eigenschaften dieser Agentien stützt, und dafs dabei die Quantitäten des Vehikulums und der China dieselben bleiben. Die Vorschriften sind aber weit davon entfernt, diese Regelmäfsigkeit zu beachten, da sie für jede dieser Zubereitungen verschiedene Dosen angeben. Dieses ist nicht alles. Um einen möglichst beladenen Chinawein darzustellen und möglichst wenig an Product zu verlieren, hat man die Quantität der China verringert und die auflösende Wirkung des Weins vermehrt, indem man ihn spirituöser machte. Der Codex von 1818 schreibt z. B. vor, auf 6 Theile Wein 1 Th. Alkohol von 30° B. zu nehmen. Dieses gibt nicht mehr einen Chinawein, sondern schon eine alkoholische Tinctur; diese anscheinende Verbesserung ist unnatürlich.

Da die China, nach dem gewöhnlichen Auspressen noch fast ihr gleiches Gewicht der Flüssigkeit zurückhält, mit der sie behandelt wurde, und die für die Bereitung des Syrups nöthige Flüssigkeit nicht beträchtlich ist, so wandte man eine kleine Portion China an, und ersetzte das Fehlende durch wässrigtes Chinaextract, eine unnütze Complication.

Baumé zog sich aus dieser Schwierigkeit, indem er eine grofse Menge Wein in Verhältnifs zur China anwandte, und einen wenig concentrirten Syrup verfertigte, der bei der Kälte nur 30° zeigte. Es geht aber immer noch ¼ des an-

Digitized by Google

gewandten Weins und zugleich ¼ der wirksamen Principe der China dabei verloren. Die von ihm aufgestellte Formel ist übrigens gut, wie die meisten der von ihm uns hinterlassenen, und verdient mit folgender Verbesserung erhalten zu werden.

6½ Unze (1½ Theile) feingepulverte China werden in dem oben bemerkten Apparate mit 18 Unzen (4½ Theile) Franzwein übergossen; nach der Absorbtion wird das nicht Abgeflossene durch 12 Unzen (3 Theile) Wasser deplacirt, und es werden 20 Unzen (5 Theile) weinigte Tinctur gesammelt, worin 28 Unzen (7 Theile) Zucker kalt aufgelöst werden, um 48 Unzen (12 Th.) Syrup von 32° B. zu erhalten.

So zubereitet ist der weinigte Chinasyrup ein vortreffliches Produkt. Wir haben jedoch gesucht, die dazu nöthige Rinde noch vollständiger zu benutzen, indem wir uns der Formel des Codex von 1748 näherten, welcher vorschreibt, wässrigten Chinasyrup zu concentriren und mit Chinawein zu kochen. Wir können aber diese Operationen nach unserm Verfahren in eine einzige vereinen. Da wir nach Baumé und den meisten Formularen 2 Unzen China auf das Pfund Syrup rechneten, so haben wir dieselbigen Dosen für den weinigten Chinasyrup und für den Chinawein beibehalten. Nach folgendem Verfahren haben wir ein Product erhalten, welches vor dem vorhergehenden noch einige Vorzüge voraus hat.

Auf 4 Unzen (1 Theil) gröblich gepulverter China werden in den Trichter 9 Unzen (2¼ Theile) Wein gegeben, nach dessen Absorbirung wird derselbe durch 20 Unzen (5 Th.) Wasser deplacirt. Man erhält zuerst 8 Unzen (2 Th.) weinigte Tinctur, darauf 12 Unzen (3 Th.) wässrigte Tinctur. Mit wässrigten Tincturen und 20 Unzen (5 Th.) Zucker macht man einen concentrirten Syrup, der bis zu 24 Unzen (6 Th.) eingemengt wird, worauf man ihn, wenn er fast erkaltet ist,

Digitized by Google

mit den 2 Theilen der weinigten Tinctur vermischt, worauf er 2 Pfund (8 Th.) weniger wird. Er zeigt 32° B., ist sehr bitter, durchscheinend und röthlich.

Chinawein.

4 Unzen (1 Th.) gröblich gepulverter China werden mit 2 Pfunden (8 Th.) spanischen Wein (der wegen seines gröfsern Spiritusgehaltes sich besser conservirt) in dem Trichter behandelt. Sobald das Abfliefsen aufhört, fügt man Wasser hinzu, um den im Pulver noch zurückgehaltenen Wein zu verdrängen, bis das Product im Ganzen 2 Pfund beträgt.

Chinatinctur.

Nach der Deplacirungs-Methode werden 4 Unzen (1 Th.) graue China mit 1 Pfunde (4 Th.) Alkohol von 22° B. behandelt. Die ersten Portionen der abfliefsenden Flüssigkeit erscheinen schwarz, von Syrups-Consistenz, und schmecken aufserordentlich bitter, die letzten waren bis auf den Geschmack des Alkohols fast geschmacklos. Die China hielt 6 Unzen spirituöser Flüssigkeit zurück, die durch eine gleiche Quantität Wasser verdrängt, der erstern Tinctur zugefügt und mit dieser verdunstet wurden. Es wurden 6 Drachmen 40 Gran eines trocknen nicht zerflieslichen Extracts erhalten, etwas mehr als $\frac{1}{8}$ des Gewichts der China, eine gröfsere Menge als durch die Wirkung des Wassers für sich erhalten wurde (4 Drachmen von 4 Unzen). Der Rückstand trat an Wasser kaum noch einige Gran ab. Die China, welche zu diesen Versuchen diente, war von der zweiten Qualität, da die beste graue China in Paris gegenwärtig rar ist. Die graue China, welche zu den ersten Versuchen dieser Abhandlung diente, würde an Alkohol ohne Zweifel eine beträchtliche Quantität Extract abgetreten haben, weil das Wasser allein fast eben so viel aus dieser ausgezogen hatte,

als der Alkohol aus der Rinde von der zweiten Qualität.

Versuche zeigten, dafs Alkohol von 22° B. völlig hinreichend ist für die Bereitung der Chinatinctur, und die Anwendung eines stärkern Alkohols keinen Nutzen hat.

Versuche mit Königschina gaben analoge Resultate und bewiesen uns aufs Neue die Leichtigkeit, mit welcher die löslichen Bestandtheile eines Pulvers von einer dasselbe durchlaufenden Flüssigkeit aufgenommen werden, weil die ersten Portionen der Produkte, wenn sie auch erst die Hälfte des Gewichts des Pulvers wiegen, alles aufgenommen zu haben scheinen; sie sind dick, schwarz und von ausgezeichnetem Geschmack, während die nachher ablaufenden Portionen in solchem Grade an Gehalt abnehmen, dafs wenn 2 Theile der Flüssigkeit das Pulver passirt haben, die nachfolgenden fast ungefärbt und ohne Bitterkeit sind.

4 Unzen Königschina lieferten mit Alkohol von 22° B. behandelt, genau 6 Drachm. trocknes Extract, welches nicht zerflieslich war, also fast die doppelte Menge, welche man aus dieser China durch Wasser erhält. Die 8 Unzen Wasser, welche zum Austreiben des von dem Pulver zurückgehaltenen Alkohols gedient hatten, gaben nur 10 Gr. trocknes Extract. Alkohol von 30° B. entzieht der Königschina einige Grane mehr als Alkohol von 22° an in Wasser unlöslichen Materien. und einige Grane weniger an darin löslichen. Die Differenz ist aber zu unbedeutend, um dem stärkern Alkohol den Vorzug zu geben.

Diese hydroalkoholischen Extracte scheinen auf den ersten Anblick eine Vereinigung alles Wirksamen der Chinarinde zu seyn, da sie die im Wasser mit Hülfe der Säuren löslichen Bestandtheile und die mit Hülfe des Alkohols löslichen enthalten. Aber diese Extracte schmecken weniger bitter als die mit blofsem Wasser erhaltenen. Wahrscheinlich führt der Alkohol, weil dadurch fast eine nochmal so grofse

Menge Extract erhalten wird, auch einen nicht unbedeutenden Theil unwirksamer und geschmackloser Materie der wirksamen des Extractes hinzu; indefs kann dieser Umstand allein den bemerkenswerthen Unterschied nicht erklären. Er mufs aufserdem von einer besondern Reaction des Alkohols auf die Bestandtheile des Extractes abhängen.

Gewifs ist es, dafs die hydroalkoholischen Extracte, die man, auf neue Ideen sich stützend, den ältern vorzog, diesen Vorzug im Allgemeinen nicht verdienen, und dafs die mit kaltem Wasser bereiteten Extracte in vielen Fällen den Vorzug darüber behaupten werden. Die Wirkung des kalten Wassers auf Pflanzenstoffe, die wir uns nur im trocknen Zustande verschaffen können, strebt gewissermafsen, die Pflanzensäfte zu reproduciren, die wahrhaften Typen, denen wir bei der Bereitung der Extracte aus den verschiedenen Pflanzentheilen uns zu nähern suchen.

In unserm Falle ist das durch Auslaugen mit kaltem Wasser erhaltene Extract aus der China (das sal essentiale, nach la Garaye), welches eine sehr bemerkenswerthe Menge Cinchonin und Chinin enthält, gelöst in Chinasäure, dem hydroalkoholischen Extracte, wenigstens bei gleichen Gewichtsmengen vorzuziehen, und sein früher so grofser Ruf war vielleicht begründeter, als man es im Allgemeinen heutiges Tages zu glauben scheint.

Dekokt, Infusion und Maceration der China mit Wasser.

Diese verschiedenen Zubereitungen der China können mit Vortheil durch das Auslaugen der China mit kaltem Wasser mittelst der ununterbrochenen Deplacirungsmethode ersetzt werden. Statt des stets trüben Chinadekoktes erhält man dann ein sehr wirksames helles Präparat.

Am Schlusse dieser Abhandlung wollen wir noch einige

Bemerkungen über den Werth der Chinarinden, die man anwenden soll, anführen.

Die graue China (Cinchona Condaminea) war die erste Art, welche von Amerika eingeführt wurde. Sie war deshalb auch die einzige Basis in den Formeln für Chinapräparate in den alten Formularen. Später wurden andere Arten eingeführt. Die rothe China wird sehr geschätzt, wegen ihres hohen Preises aber wenig gebraucht. Seit einigen Jahren wurde besonders die Königschina oder Calisaya angewandt, wegen ihres reichen Gehaltes an Chinin, auch war sie schon vorher wegen ihrer ausgezeichneten Bitterkeit von mehren Praktikern vorgezogen. Das Chinin ist nun zwar das kräftigste Febrifugum, aber auch das Cinchonin besitzt sehr wirksame Eigenschaften; ein gleiches Gewicht Königschina gibt mehr Chinin als die graue China Cinchonin gibt; auf der andern Seite ist die Quantität des wässrigten Extractes von der grauen China fast doppelt so grofs als die von der Calisaya, und die Nebenbestandtheile sind ohne Zweifel nicht unwirksam. Ohne hierüber entscheiden zu wollen, glauben wir festsetzen zu können:

Dafs wo eine sichere und kräftige Wirkung verlangt wird, die Präparate, welche Chinin zur Basis haben, den Vorzug verdienen; bei zarten Constitutionen, und wo man eine sanftere tonische Wirkung beabsichtigt, dürfte die graue China anzuwenden seyn.

Zur Ausziehung des Chinins eignet sich die Deplacirungsmethode vortrefflich 4 — 5 Pfund mit etwas Salzsäure geschärftes Wasser zogen das Chinin aus einem Pfunde Königschina völlig aus. Die zuerst abgelaufenen beiden Pfunde enthielten fast die ganze Menge des Chinins. Wir haben auch durch die Deplacirungsmethode das Chinin von dem getrockneten Kalkniederschlage geschieden, indem wir denselben mit warmem Alkohol befeuchtet in einen bedeckten Apparat

Digitized by Google

brachten, dem eine hinreichende Quantität Alkohol und hierauf Wasser durchdringen liefsen. Die Operation geht leichter von Statten, wenn man den Niederschlag mit Sand oder mit gröblich gepulverter Thierkohle mischt, welche zugleich schon die Entfärbung bewirkt. Ein aufserordentlicher Vortheil dieses Verfahrens liegt in der Wiedergewinnung des mit Chinin noch beladenen Alkohols, welchen die Rückstände noch enthalten.

Wir werden noch mehr Gelegenheiten haben, auf die vielfachen Anwendungen, die sich von der Deplacirungsmethode machen lassen, zurückzukommen.

Schlüsse.

In Bezug auf die mechanischen Verfahrungsarten ergibt sich:

1) Dafs die Real'sche Presse, die man bis jetzt als den einzigen Apparat betrachtete, mittelst dessen man, unter Anwendung kleiner Mengen Wasser, eine gröfsere Ausbeute an Extract gewinnen kann als nach andern Methoden, diesen Vorzug nicht dem hohen Druck verdankt, sondern weil sie erlaubt, bis auf den letzten Tropfen die Flüssigkeit auszuziehen, welche das Pulver befeuchtet, und folglich die ganze Menge dieser Produkte zu sammeln.

2) Dafs man durch die gewöhnliche Presse dieses Resultat nicht erhalten kann, welche Quantität Wasser man auch anwende.

3) Dafs wenn man ein mit Wasser gesättigtes Pulver in einen Trichter bringt und darauf eine neue Quantität Wasser, so wird, ohne Anwendung eines besondern Drucks, die erste Flüssigkeit von der zweiten verdrängt, ohne sich damit zu mischen, und zwar bis auf den letzten Tropfen, eben so gut wie bei der Realschen Presse.

4) Dafs alle Flüssigkeiten, auch von der verschiedensten relativen Dichtigkeit, sich gegenseitig deplaciren, jedoch bei

Digitized by Google

ihrer gegenseitigen Wirkung Unterschiede darbieten, die nach ihrer verschiedenen Natur sich richten.

5) Dafs die Realsche Presse, nach Abzug des Drucks, der Kaffeemaschiene à la Dubelloy völlig gleich ist, einem einfachen Apparat, welcher völlig seinen Zweck erfüllt, es sey dafs er einige Modifikationen seiner Form erhalte.

6) Dafs dieser Apparat als das Modell für die Operationen des Laboratoriums betrachtet werden mufs, und dafs besonders der Apotheker aus dessen Anwendung Vortheile ziehen wird, sey es, dafs er denselben, so wie er construirt ist, anwende, oder besser als einfache gerade, oben cylindrische, unten conische Trichter, die mit Hähnen versehen sind und auf passenden Recipienten ruhen, die man nach der Natur der Flüssigkeiten, welche man aufsammeln will, rücksichtlich ihrer Disposition und Capacität verändern kann.

7) Dafs die unmittelbare und ununterbrochene Deplacirung allgemein angenommen zu werden verdient, bei Operationen, wo man kleine Quantitäten Flüssigkeit sammeln will, denn die ersten Produkte sind aufserordentlich concentrirt, und die Stärke der nachfolgenden nimmt in einer sehr raschen Proportion ab. *)

*) Die Schlüsse, welche sich aus der Anwendung der Deplacirungs-Methode auf die Chinapräparate ergeben, führen wir hier nicht auf, da sie schon in der detaillirten Beschreibung der Versuche deutlich enthalten sind. D. Ueb.

**) Endlich nach 20 Jahren sehen die Franzosen die Wichtigkeit der Anwendung der Realschen Presse ein; denn ihre Deplacirungs-Methode ist ganz dieselbe Extraction, und ich beziehe mich hierüber auf das Bd. VII S. 318 dieser Annalen Gesagte. Wir überlassen es übrigens den Lesern, die Presse nach unserer Angabe eingerichtet, oder den französischen Trichter zu wählen. Vielleicht beseitigen aber diese neuen Versuche das Vorurtheil, welches Manche noch gegen die Anwendung dieser Extractions-Methode hegten; und sie findet bei ihnen, weil sie von Frankreich aus gepriesen wird, eher Eingang.

Gr.

Digitized

Versuche über die als Einreibung empfohlene mit ätzendem Quecksilbersublimat vermischte Brechweinsteinauflösung

von

Rudolph Brandes.

In mehren medicinischen Zeitschriften findet sich eine Vorschrift zum Gebrauche einer Brechweinsteinauflösung als Rubefaciens. Für diesen Zweck würde eine solche Auflösung vielen Personen weniger unangenehm seyn als die bekannte Brechweinsteinsalbe. Dr. Hanay begünstigt aufserdem noch die Wirkung des Brechweinsteins durch Zusatz veränderlicher Mengen ätzenden Quecksilbersublimats. Im Allgemeinen gibt er hierzu folgende Formel:

Tartar. stibiat. Drachmas duas;
Mercur. subl. corros. Grana sex;
Aq. destill. Unc. unam et dimidiam.

Bei der Anwendung wird zuerst die Haut mit warmem Flanell gerieben und dann die ebenfalls erwärmte Solution eingerieben.

Vorzüglich soll sich dieses Mittel eignen, wenn man eine schnelle und energische aber vorübergehende Wirkung beabsichtigt, wogegen die Brechweinsteinsalbe Vorzüge hat bei chronischen Krankheiten und wo man eine andauernde und tiefer eingreifende Wirkung verlangt. Wegen der bequemen Gebrauchsart und der schnellen Wirkung dieses Mittels zieht Dr. Lombard dasselbe in vielen Fällen dem Cantharidenpflaster und den gewöhnlichen Epipasticis vor (Gazette medic. Fevr. 21. 1833.)

Bei einer Anfertigung dieses Mittels, welches, wenn es die eben angegebenen Eigenschaften besitzt, sehr schätzbar seyn müfste, bemerkte ich, dafs kurz nach der Bereitung

desselben die Flüssigkeit sich trübte, indem ein weifses Pulver sich absetzte und nach mehren Stunden auch kleine Krystalle, die das Ansehn des Brechweinsteins besafsen.

Die Quantität an Brechweinstein, welche nach obiger Formel genommen werden soll, ist offenbar zu grofs, um aufgelöst bleiben zu können. Wenn der Brechweinstein nach meinen Versuchen auch bei 25° R. sich auflöst in 8,25 Theilen Wasser, so erfordert er doch bei 7° R. 19 und bei 12° R. 12,65 Theile Wasser zur Auflösung. Eine nach der Vorschrift bereitete Auflösung, wonach auf 1 Brechweinstein nur 6 Wasser kommen, wird daher, wenn man auch mittelst Unterstützung von Wärme eine völlige Auflösung erhalten hätte, doch Brechweinsteinkrystalle fallen lassen, wenn sie bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet.

Von solchen krystallinischen Brechweinstein-Ausscheidungen war aber das weifse Pulver ganz verschieden, welches sich mit den Krystallen vermengt befand, und ich stellte deshalb einige Versuche an, um seine Natur auszumitteln.

Es wurde eine Brechweinstein-Auflösung nach der obigen Vorschrift bereitet. Nach einiger Zeit hatten darin nach Erkalten Krystalle sich abgeschieden, und als deren Menge nicht mehr zunahm, wurde die Auflösung von den Krystallen abgegossen und mit der vorschriftsmäfsigen Menge Aetzsublimat vermischt. Bald darauf entstand in der Flüssigkeit eine Trübung und ein pulveriger Niederschlag schied sich ab, welcher folgendes Verhalten zeigte. In trocknem Zustande war er matt pulverig, in Wasser nicht auflöslich. Salpetersäure nahm nur wenig davon auf, und sie wurde durch salpetersaures Silberoxyd nur schwach getrübt. Aetzkalk, Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff machten diese Substanz sogleich schwarz. In einer Glasröhre erhitzt sublimirte sie ohne Rückstand als ein weifser Ring. Sie enthält

Digitized by Google

weder eine Antimonverbindung noch ein weinsteinsaures Salz und ist reines Quecksilberchlorür oder Calomel.

Wenn also Brechweinstein und Aetzsublimat mit einander vermischt und aufgelöst werden, so findet eine Zersetzung des Sublimats statt und Calomel wird abgeschieden.

2) Um zu versuchen, ob bei dieser Zersetzung des Aetzsublimats das Licht Einfluſs habe, wurden 60 Gran Brechweinstein in der 20fachen Menge Wasser und 4 Gran Aetzsublimat in 60 Gran Wasser aufgelöst und beide Auflösungen vermischt. Das Ganze wurde in zwei Gläser vertheilt. Nro. 1 wurde dem Einfluſs des Lichts ausgesetzt und Nro. 2 in schwarzes Papier gewickelt und in einer Schachtel verschlossen hingestellt. Nach einigen Stunden zeigten sich in beiden Gläsern gleich starke Trübungen. Die Flüssigkeiten wurden filtrirt und gaben in beiden Fällen Calomel. Die Filtrate wurden darauf unter denselben Umständen wie vorher sich selbst überlassen und aus beiden schied sich wieder Calomel ab.

Das Licht hat mithin keinen Einfluſs bei dieser Zersetzung des Aetzsublimats.

3) Derselbe Erfolg trat ein, wenn statt des Brechweinsteins neutrales weinsteinsaures Kali genommen wurde.

4) Es wurden nach Atomverhältnissen 359 Gran Brechweinstein und 139 Gran ätzender Quecksilbersublimat, jedes Salz für sich, in der zwanzigfachen Menge Wasser aufgelöst. Beide Auflösungen wurden vermischt; nach kurzer Zeit trübten sie sich und setzten ein weiſses Pulver ab, das sich wie reiner Calomel verhielt und 27 Gran wog. In der filtrirten Flüssigkeit entstand bald eine neue Trübung. Sie wurde durch Verdampfen etwas eingeengt und dann wieder filtrirt. Es wurden abermals 24 Gran reiner Calomel erhalten.

Digitized by Google

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet bis zur Trockne und der Rückstand in Wasser aufgeweicht. Es blieben Krystalle zurück, untermengt mit einem weifsen Pulver. Sie wurden auf ein Filter gegeben und durch Behandeln mit Wasser in 22 Gran Brechweinstein und 3 Gran Calomel geschieden.

Die von diesem Gemenge abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingeengt und dem Krystallisiren überlassen. Es bildete sich ein Salz welches Brechweinstein war und 109 Gran wog.

Die davon getrennte Salzflüssigkeit wurde zur Trockne des Rückstandes verdampft, und die Wiederauflösung und Wiederverdampfung noch einigemal wiederholt, da sich zuerst noch einige Spuren von Calomel ausschieden. Als dieses nicht mehr der Fall war, und die Masse sich völlig klar in Wasser auflöste, wurde sie eingetrocknet und gab nun eine in der Wärme weiche, in der Kälte erhärtende Masse, die das Ansehn des Gummi besafs.

Wurde die Auflösung dieser Masse für sich hingestellt, so bildeten sich nach und nach Krystalle darin; sie wogen 37 Gran und verhielten sich wie Brechweinstein, ohne eine Spur von Quecksilber zu zeigen. Die hiervon getrennte Auflösung gab durch Verdunsten wieder eine homogen bleibende gummiartige Masse, worin die Gegenwart von Quecksilber, Antimon, Weinsteinsäure, Kali und etwas Chlor erkannt wurde.

In diesem Versuche waren also 54 Gran Calomel gebildet, die gleich sind 62 Gran Aetzsublimat. Es war fast die Hälfte des Aetzsublimats unter den angeführten Umständen in Calomel verwandelt worden.

5) Um durch einen direkten Versuch zu bestimmen, ob diese Zersetzung des Aetzsublimats in der Hitze in höherem Maafse stattfinde, wurden 359 Gran Brechweinstein

und 139 Gran Aetzsublimat mit 10 Unzen Wasser in eine Retorte gegeben und erhitzt. Es wurden 7 Unzen Flüssigkeit überdestillirt, welche jedoch keine Säure enthielten. In der Retorte hatte sich ein weifser Niederschlag gebildet. Das Ganze wurde nach Wasserzusatz erhitzt und filtrirt. Auf dem Filter wurden 113 Gran Calomel erhalten. Aus der vom Calomel abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch mehrmaliges Verdampfen und Krystallisiren 148 Gran Brechweinstein abgeschieden. Jetzt krystallisirte aus der rückständigen Flüssigkeit nichts mehr heraus und sie trocknete zu einer homogenen gummiartigen Masse ein, wie sie vorher schon beschrieben.

In diesem Versuche war durch sofortige Anwendung der Wärme mithin eine gröfsere Menge Aetzsublimat zersetzt worden als ohne dieselbe. Die erhaltenen 113 Gran Calomel nämlich zeigen 130 Gran Aetzsublimat an. Es war also fast die ganze Menge desselben zu Calomel zersetzt. Es war auch in diesem Versuche die Quantität des Brechweinsteins, welche wieder erhalten wurde, etwas geringer, denn man bekam 148 Gran, bei dem Versuche in 4 aber im Ganzen 164 Gran.

Um über die Zusammensetzung der gummiähnlichen Masse, welche bei der zersetzenden Einwirkung von Brechweinstein und Aetzsublimat sich bildet, einige Aufklärung zu erhalten, wurde diese einer näheren Untersuchung unterworfen. Sie ist eine durchscheinende, gelblichweifse Masse; in der Kälte ist sie trocken, zerreiblich, in der mittleren Temperatur etwas zähe, in der Wärme weich, beim Erkalten erhärtet sie wieder.

In Wasser löst sie sich leicht auf; Schwefelsäure bewirkt in dieser Auflösung einen Niederschlag, der durch mehr Säure verschwindet, durch Wasserzusatz aber wieder erscheint; Chlorwasserstoffsäure verhält sich ebenso. Der

durch genannte Säuren bewirkte Niederschlag wird durch Hydrothionammoniak kermesfarben. Einen ähnlichen, nur dunkleren Niederschlag bringt Hydrothionwasser unmittelbar in der Auflösung dieser Salzmasse hervor. Kaustisches Ammoniak erzeugt darin einen weifsen, und kaustisches Kali einen schwärzlichen Niederschlag.

a) Durch eine Auflösung von 50 Gran dieser Substanz leitete man einen Strom von Hydrothionsäure so lange, bis alles dadurch Fällbare abgeschieden war. Der Niederschlag wog scharf getrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verlor, 24,25 Gran. Beim Erhitzen in einer Glasröhre fand sich derselbe aus Schwefelantimon und Schwefelquecksilber zusammengesetzt.

b) Eine Auflösung von 50 Gran des Salzes wurde aufs Neue mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, der Niederschlag noch feucht in Hydrothionammoniak getragen und mit erneueten Portionen desselben so oft behandelt, bis dieses nicht mehr darauf wirkte. Es blieb ein schwarzer Rückstand von Schwefelquecksilber, welcher 6 Gran wog, zurück. Für das Schwefelantimon bleiben also 18,25 Gran übrig. Die Quantitäten der genannten beiden Schwefelmetalle zeigen sonach 5,17 Quecksilber und 15,75 Antimonoxyd an.

c) Die von den Schwefelmetallen in b) abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet und der Rückstand in einem Porcellantiegel so lange geglühet, bis alle organische Materie und Kohle zerstört worden war. Der Salzrückstand wog 9,5 Gran. Er wurde in Wasser gelöst, und nach Sättigung mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyde vermischt, wodurch 9,25 Gran Chlorsilber entstanden, die 2,28 Gran Chlor anzeigen. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Chlorwasserstoffsäure vom Silberüberschufs befreiet, mit Schwefelsäure vermischt, eingetrocknet und der Rückstand im Platintiegel heftig geglühet. Es blieben 11,7

Digitized by Google

Gran schwefelsaures Kali zurück, die 6,324 Gran Kali anzeigen. Die geglühete Salzmasse wog 9,5 Gran, davon gehen in Berechnung für das Chlor 2,59 Gran Chlorkalium ab, die 1,63 Gran Kali entsprechen, für kohlensaures Kali bleiben dann 6,91 Gran übrig, die 4,569 Kali enthalten, mithin zusammen einen Kaligehalt von 6,199 Gran ergeben.

c) Eine Auflösung von 50 Gran der Salzmasse in Wasser wurde durch Hydrothionsäure zersetzt und nach Abscheidung der Schwefelmetalle die zuvor aufgekochte und wieder neutralisirte Flüssigkeit mit Chlorcalciumlösung gefällt. Es entstanden dadurch 29 Gran weinsteinsaurer Kalk, die bei 100° C. getrocknet 14,765 Gran Weinsteinsäure anzeigen.

Nach der vorstehenden Untersuchung enthalten, das Fehlende als Wasser angenommen, 100 Th. der Salzmasse:

Antimonoxyd .	31,50
Kali	12,39
Weinsteinsäure .	29,53
Quecksilber . .	10,34
Chlor	4,57
Wasser . . .	11,67
	100

Es ist nicht zu erwarten, dafs diese Salzmasse stets eine constante Verbindung darstellt; der Grad der Temperatur und die Menge des Wassers, welche bei der Einwirkung des Aetzsublimats und Brechweinsteins thätig sind, üben einen modificirenden Einfluſs darauf aus. Indessen sieht man, dafs sie noch die Bestandtheile des Brechweinsteins enthält. 31,50 Antimonoxyd verbinden sich im Brechweinstein mit 27,15 Weinsteinsäure und 9,72 Kali. Es bleiben also 2,81 Kali und 2,35 Weinsteinsäure übrig; 10,34 Quecksilber geben 13,95 Aetzsublimat, die 3,61 Chlor enthalten, es bleiben

Digitized by Google

mithin 0,96 Chlor übrig. Hiernach würde die Salzmasse auf 67 Brechweinstein noch 1 Th. Aetzsublimat enthalten, mit etwas weinsteinsaurem Kali und Chlorkalium. Auffallend ist es, dafs diese Masse, die so viel Brechweinstein enthält, dennoch alle Krystallisirbarkeit verloren hat.

Dafs in der Salzmasse etwas Chlor mit Antimon und eine dem Chlor entsprechende Menge Weinsteinsäure mit dem Quecksilberoxyde verbunden sey, scheint nicht annehmbar, da die Salzmasse in Wasser so leichtlöslich ist, und auch bei starker Verdünnung mit Wasser stets klar bleibt.

Die vorstehenden Versuche ergeben, dafs zur Bereitung der in Rede stehenden Brechweinsteinauflösung zu viel Brechweinstein vorgeschrieben wird; dafs diese Auflösung auf Zusatz von Aetzsublimat sich trübt, indem sich durch Zersetzung des letztern Calomel darin abscheidet, und dafs diese Zersetzung in höherem Grade in der Wärme als in der Kälte stattfindet.

Ob die darnach resultirende Flüssigkeit von Brechweinstein mit einem Theile unzersetztem Aetzsublimat als Rubefaciens so bedeutende Wirkung zeigt, dafs sie selbst Vorzüge vor dem Canthariden pflaster und sonstigen Epispasticis habe, wird die medicinische Erfahrung entscheiden. Jedenfalls findet hier die bekannte Zersetzung des Sublimats zu Calomel statt.

Kali hydrojodinicum.

Dieses soll nach Professor Eliotson zu 1 — 2 Drachmen täglich bei Anschwellung der Leber und der Milz sehr günstig wirken.

Digitized by Google

Kohlensaures Eisen.

Dies ist nach Eliotson das vorzüglichste Mittel gegen Veitstanz, nur muſs es in hinreichend groſsen Gaben gegeben werden, auch gegen Neuralgia rheumatica, welche dem Tic douloureux am nächsten verwandt ist.

Tincturae Lobeliae inflatae.

Diese Tinctur ist nach Eliotson das beste Linderungsmittel beim Asthma, selbst wenn es auf organische Fehler der Brusteingeweide beruhet. Nur haben mehre Menschen eine besondere Idiosynkrasie gegen das Mittel. (Lond. med. and phys. Journ. 1832; v. Gräfe und v. Walthers Journal XX 170.)

Cicuta und Calomel gegen Fothergillschen Gesichtsschmerz.

Ein Knabe, der schon fünf Jahre lang am Fothergillschem Gesichtsschmerz gelitten hatte, wurde davon geheilt durch Gebrauch einer Verbindung von Cicuta-Extract Gran 1 und Calomel Gran 2, in 8 Portionen getheilt, und täglich 2 solcher Pulver. Schon auf die ersten Gaben trat Linderung ein und nach mehrfacher Wiederholung des Mittels endlich Genesung. Dr. Mäter zu Taunstein in Baiern (v. Gräfe und v. Walthers Journ. XX 330.)

Terpentinöl bei Hüften- uud Crural-Neuralgia.

Nach Martinet ist es gut, bei Anwendung des Terpentinöls in oben bemerkten Fällen dasselbe mit einem Excipiens zu verbinden, um den unmittelbaren Contact des Oels mit der Mucosa gastro-intestinalis zu verhindern. Er gibt zu den Terpentinöl-Potionen folgende Vorschriften:

1 Terpentinöl 3 Drachmen
Eigelb Nro. 1
Syrup. menth. et flor. aurant. āā 1 Unze
Laudan. liquid. ½ Drachme
M.

2. Terpentinöl 2 Drachmen
Rosenhonig 4 Unzen
M.

Zieht man wegen Idiosynkrasie des Kranken die Form der Boli vor, so wird folgende Vorschrift dazu gegeben:

3. Terpentinöl 1 Drachme
Magnes. calcinat. 1 Drachme
M. f. bol. Nro. 12.

Sie werden mit Mentha- oder Citronenölzucker conspergirt, und 4 Stück des Tages eingenommen. (Bullet. général de Therapeut. Dec. 1832.)

Sapo camphoratus und oleatus

von

Dr. Wetzler.

In neuester Zeit ist diese Seife sehr gegen krankhaft erhöhete Empfindlichkeit der Haut und die daher rührende

Digitized by Google

Neigung zu rheumatischen und catarrhalischen Beschwerden angerühmt worden. Wir theilen darum den Lesern der Annalen die Bereitung derselben mit:

Sapo camphoratus Nro. 1.

16 Unzen reine Talgseife werden zerschnitten, in 8 Unzen Wasser unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines Breies gekocht. Hierauf 5 Unzen Provenceröl zugesetzt und bei gelindem Feuer unter beständigem Umrühren zur Consistenz eines dünnen Breies gekocht. Der vom Feuer entfernten und halberkalteten Masse wird sodann eine Unze Campher, in gleichem Gewicht Olivenöl aufgelöst, zugesetzt.

Sapo camphoratus Nro. 2.

Hierzu werden zu 16 Unzen Seife, statt 5 Unzen, 7 Unzen Oel und 2 Unzen Campher, in eben so viel Baumöl gelöst, genommen, übrigens wie bei Nro. 1 verfahren.

Sapo oleatus.

Wird auf gleiche Weise, aber mit Hinweglassung des Camphers, und 6 Unzen Oel auf 16 Unzen Seife bereitet.

Bei sehr empfindlicher Haut fängt man mit der Campherseife Nro. 1 an, und geht erst nach 3—4wöchentlichem Gebrauche derselben zu Nro. 2 über. Die erste Zeit der Waschungen mufs man sich gehörig warm kleiden, besonders zur Winterszeit. Fängt man die Waschungen in den Sommermonaten an, so erreicht man früher seinen Zweck. Wer schon an Halsbräune, Catarrh oder Lungenentzündung gelitten hat, der mufs sich den Hals und die Brust besonders tüchtig mit der Seife waschen. Bei vorhandener Hautröthe mit Jucken und Brennen ist der Gebrauch dieser Seife nicht räthlich; hier dient die zuletzt beschriebene Oelseife. Die beste und bequemste Art, die Waschungen vorzunehmen, ist für denjenigen, der eine sehr empfindliche Haut hat und

Digitized by Google

sich durch Entblösung des Körpers zu erkälten fürchtet, folgende: Er nehme eine kleine Wanne, worin er bequem knieen kann, löse ein Stück Campherseife in warmem Wasser auf und schütte die Auflösung in das Waschwasser, was am besten lauwarm ist, und wasche sich, mit einem Betttuche bedeckt, erst mit einem Schwamme und dann mit der Campherseife. (Nach einer Note des Verfassers ist das Waschen und Einreiben mit der Seife dem Waschen mit dem Schwamme weit vorzuziehen.) Anfangs mag er sich täglich zweimal, Morgens und Abends, ¼ Stunde, dann ⅛ Stunde endlich eine ganze Stunde waschen. Die Seife darf er von der Haut nicht mit Wasser wegwaschen, sondern mufs die Haut blos mit einem Tuch abtrocknen.

Dieses Mittel wandte der Verfasser mit Erfolg nicht nur an sich selbst an, der früher gegen Witterung sehr abgehärtet, nach unterdrückter Krätze äufserst empfindlich dagegen ward, sondern auch bei vielen andern. Empfohlen wurde es ihm durch eine Somnambule im magnetischen Schlafe. — Auch für acute und chronische Gicht empfiehlt dieselbe die Campherseife, doch wären Bäder davon den Waschungen vorzuziehen, und nach dem Baden sollen die schmerzhaften Stellen mit der Seife eingerieben, auch die Oelseife ohne Campher als Umschlag angewendet werden.

Zubereitungen mit Aqua Lauro-Cerasi.

Dr. Roux hat über die Wirksamkeit dieses Wassers in verschiedenen Krankheiten im Bull. génér. de Thérapeutique III Tom. 1832 ausführlich gehandelt, und seine Vorzüge als ein sicheres Mittel gegen die Blausäure ebenfalls hervorgehoben. Bei nervösen und catarrhalischen Husten, bei spasmodischen Affectationen der Lungen und des Herzens und bei

Digitized by Google

rheumatischen und hysterischen Leiden fand er dasselbe sehr wirksam. Er verschreibt es zu 4 — 6 Drachmen mit 6 Unzen Syrupus gummi arabici. Auch bei Brand, alten und schmerzhaften Wunden und krebsartigen Geschwüren empfiehlt er ein Unguentum Aquae Lauro-Cerasi, mittelst einer Unze Cerat. und ½ Unze Aquae Lauro-Cerasi bereitet.*) Gegen rheumatische und gichtische Schmerzen empfiehlt er folgende Einreibung:

Aq. Lauro-Cerasi . .	4 Unzen
Aether	1 —
Extract. belladonn. .	2 Drachm.

Wutzers Salbe gegen Photophobia scrofulosa.

Extracti hyoscyami Gr. 12 ad 20
Butyri recentis Drachmas duas
M.

Es wird davon eine Erbse grofs auf die Augenlieder eingerieben.

Cyangold gegen Syphilis und Scrofeln.

Nach Dr. Pourché ist das Cyangold gegen oben bemerkte Krankheiten eben so wirksam und weniger reizend als das Chlorgold-Natrium. Man kann es in Pillen einnehmen lassen; es zersetzt sich durch Extract nicht wie das Chlorür. In Verbindung mit Daphne Mezereum leistet es bei Phthisis tuberculosa und bei Geschwüren grofsen Nutzen. Man fängt mit 1/18 Gran an und steigt nach und nach auf 8. Auch Dr. Chrestien bestätigt den Nutzen des Cyangoldes.

*) Dieses wird wohl keine bleibende Mischung geben, wegen der grofsen Menge wässeriger Flüssigkeit. D. R.

Digitized by Google

Oel mit Vanille.

Zwei Unzen fein zerschnittener Vanille läfst man fünfzehn Tage lang mit einem Pfunde gutem Oel unter öfterm Umschütteln stehen und wenn das Oel hinreichend parfümirt ist, dasselbe abgiefsen. Den Rückstand der Vanille kann man nochmal mit einem halben Pfunde Oel infundiren. Gazzetta eclettica di Chimica technologica 1833. 98. Verona.

Brombeerenwein.

Man läfst 5 Theile reife Brombeeren, 1 Th. Honig und 6 Th. Wein kochen, abschäumen, durchgiefsen und gähren. Journal des conaiss. usuell. Juin 1833.

Vogelleim aus der Wurzel von Polypodium vulgare

von

Apotheker F. Fontana zu Lacise.

(Ausz. a. d. Gazzetta eclett. di Chimica techn. 1833 98. Verona.)

Bei einer Untersuchung der zuckrigten Substanz von Polypodium vulgare, die ich nicht merklich verschieden fand von der der Glycyrrhiza glabra, bemerkte ich auch in obiger Wurzel eine bemerkliche Menge Vogelleim, der sich sehr gut beim Vogelstellen gebrauchen liefs. So viel mir bekannt ist diese Pflanze noch nicht unter denen aufgeführt, welche so viel Vogelleim liefern, dafs man Nutzen davon ziehen kann. *)

*) Das in Weingeist lösliche Weichharz, welches Bucholz zu 4,5 p. c. in dieser Wurzel fand, ist auch schon von Desfosses als Vogelleim aufgeführt (s. Journ. de Pharm. XIV 246). D. R.

Ueber die Eigenschaft der Blüthen des gemeinen Oleanders, Insekten zu fangen

von

H. Braconnot.

(Ausz. a. d. Ann. de Chimie et de Phys., Bd. 53.)

Man hat diese Eigenschaft schon früher an mehren Gewächsen bemerkt und sie einer in der Irritabilität begründeten Zusammenziehung der Blüthentheile zugeschrieben; dasselbe hat auch Herr Haldat gethan, welcher zuerst diese Eigenschaft des Oleanders bemerkte. Hr. Braconnot fand aber bei genauer Betrachtung der Blüthen, in welchen sich Insekten gefangen hatten, dafs diese nur durch eine klebrige Feuchtigkeit, welche an den Staubfäden sitzt, festgehalten werden. Betrachtet man eine Fliege, welche sich gefangen hatte, mit dem Mikroskop, so sind an deren Rüssel deutlich kleine glänzende durchsichtige Körnchen bemerkbar, welche nichts anderes als durch eine klebrige Feuchtigkeit aneinanderhängende Samenstaubtheilchen sind. Hält man eine solche Fliege an irgend einen Körper, so bleibt sie vermöge der an ihr klebenden Feuchtigkeit auch hier wieder fest sitzen. Es scheint demnach hinlänglich bewiesen, dafs hier die Insekten blos durch den klebrigen Saft gefangen sind, wie es z. B. an andern Pflanzen, Robinia viscosa, Gypsophila viscosa, Inula glutinosa und mehreren Lychnisarten geschieht, und dafs hier die Irritabilität der Pflanze nicht ins Spiel kommt.

Digitized by Google

Mörtel mit kohlensaurem Kalk anstatt Quarzsand

von

Huilicska.

In Ungarn, in der Gomörer Gespannschaft, erhebt sich über das Muranyer Alpengebirge eine Kalksteinkuppe aus der Uebergangsperiode der Gebirgsbildung, auf welcher eine alte Ruine seit Jahrhunderten der Verheerung widersteht. — Dieses Gebäude ist aus Uebergangs-Kalkstein aufgeführt und als Mörtel diente ein Gemenge aus Kalksand (ungebrannten zu kleinen Körnern zerstofsenen Kalk) und gebranntem gelöschtem Kalk. Dieser Mörtel ist aufserordentlich fest und dauerhaft, so dafs er durch die lange Einwirkung der Zeit und Witterung ohne alle Bedeckung nichts von seiner Steinhärte verliert (Prechtl Jahrb. des K. K. polytechnischen Instituts in Wien 15ter Bd. S. 119). *)

*) Auch in den Neckargegenden und dem Odenwalde bedient man sich schon seit langer Zeit eines solchen Mörtels beim Bauen. Es wird an den Orten, wo Mangel an Sand ist, in Kalkgebirgen, der Chausseestaub, welcher nach eigenen Versuchen ziemlich reiner kohlensaurer Kalk ist, sorgfältig gesammelt, mit gelöschtem Kalk zu Mörtel angerührt und auf die gewöhnliche Weise benutzt. Man zieht diesen *Kalkmörtel* dem *Sandmörtel* beim Bauen wegen seiner Dauerhaftigkeit bei weitem vor. Gr.

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Die natürlichen Pflanzenfamilien in ihren gegenseitigen Stellungen, Verzweigungen und Gruppirungen zu einem natürlichen Pflanzensysteme. Von J. B. Wilbrand.

Diese bei G. F. Heyer in Gieſsen jetzt erschiene 6¼ Bogen haltende Schrift beabsichtigt, denjenigen Freunden der Pflanzenkunde, die mit den Anfangsgründen der Botanik vertraut sind und einige Kenntniſs der Pflanzengeschlechter und Arten besitzen, mit den Charakteren der Pflanzenfamilien, wie sie jetzt aufgestellt werden, in *einer kurzen diagnostischen Uebersicht* bekannt zu machen, und ihnen zugleich ein *natürliches* Pflanzensystem zu liefern, wornach sie die natürlichen Familien, bei einiger Uebung, selbst leicht auffinden werden. De Candolles natürliches System beruhet auf einer *unbegründeten* Ansicht rücksichtlich des anatomischen Baues der Pflanzen, und wenn auch dieses nicht wäre, so ist doch die dichotome Theilung der Vegetation zuerst in zwei Haupttheile, in *Zellenpflanzen* und in *Gefäſspflanzen*, — und dann wieder die dichotome Theilung der Gefäſspflanzen in Endogenen und Exogenen in der Natur nicht gegründet, und es wird hierdurch die natürliche Abstufung verfehlt, welche unter den Acotyledonen, Monocotyledonen und Dicotyledonen unverkennbar herrscht, und welche bereits Jussieu in seinem Systeme sichtbar genug hervortreten läſst. De Candolle ist durch seine unnatürliche Classification genöthigt worden, von den kryptogamischen Gewächsen die Farren mit zu den Monocotyledonen oder zu seinen Endogenen zu zählen, was offenbar mit der Natur nicht übereinstimmt.

Digitized by Google

Wäre aber auch De Candolles System in der That ein natürliches, so wird es doch dadurch unbrauchbar, dafs es *nur drei Klassen* aufstellt, wodurch die Unterabtheilungen der Klassen so vielfach und so verwirrt werden, dafs selbst ein geübter Botaniker Mühe hat, nach diesem Systeme eine unbekannte Pflanze aufzusuchen, wie viel mehr dann der weniger Geübte! Von der andern Seite bleibt es eine Forderung des wissenschaftlichen Studiums, nicht blofs die natürlichen Pflanzenfamilien zu kennen, sondern auch zu erkennen, wie diese Familien selbst wieder in einander greifen, und wie sie so in der That *zu einem Systeme* sich an einander schliefsen, was in ihrem gegenseitigen Verhalten gegründet ist, und was uns die gesammte Vegetation in einem vollkommen richtigen Bilde erscheinen läfst. Dieses waren die Gründe, welche den Verfasser bewogen, vorliegende Schrift zu entwerfen, welche hoffentlich die etwas geübten, und mit der Botanik bekannten Pharmaceuten insbesondere nicht ohne Befriedigung lassen wird.

Dem Systeme liegt *die Entwickelung der Pflanzenwelt, vom Keime bis zur Blumenknospe, und von dieser zum Keime zurück*, zum Grunde. Hiernach bildet die Pflanzenwelt drei Abstufungen, Acotyledonen, Monocotyledonen und Dicotyledonen, welche in einer graduellen Steigerung über einander stehen, und die sich im Bau der Stufen bestimmt genug unterscheiden, und sehr leicht erkannt werden.

In der Stufe der Acotyledonen entwickelt die Natur allmählig die verschiedenen Organe, welche wir in den vollkommnen Blumen der Monocotyledonen und Dicotyledonen wahrnehmen, so dafs also in den Blumen dieser Pflanzen keine weitere wahre Steigerung in der Bildung, sondern nur eine mannigfaltige Verzweigung, und diese wieder nach gewissen Gesetzen gegeben ist. — Es findet in der Entwickelung der Blumen der Monocotyledonen und Dicotyledonen

keine Steigerung Statt, weil sie *alle mit sogenannten männlichen und weiblichen Geschlechtsorganen* versehen sind; es findet sich nur eine Verzweigung, weil diese Organe und die verschiedenen Hüllen, welche dieselben umgeben, nämlich Kelch und Krone u. s. w. Verschiedenheiten erblicken lassen.

Die in der Stufe der Acotyledonen vorliegende graduelle Steigerung derjenigen Gebilde, worin die Natur sich heraufhebt, bis die Geschlechtsorgane vollkommen da sind, begründen drei Klassen. In der ersten sind *nur einfache Keime*, ohne alle Spur sonstiger Blumentheile, vorhanden. Hierher gehören die Algen und die Schwämme. In der zweiten Klasse kommen zu den einfachen Keimen Andeutungen sonstiger Blumentheile hinzu. Hierher gehören die Flechten, Lebermoose, Moose, Lycopodien und Farren. In der dritten Klasse bilden sich diese Andeutungen von Blumentheilen so weit aus, dafs sie den Organen in einer vollkommen ausgebildeten Blume nahe stehen, — dafs sie nur in dem einen oder andern Punkte zu einem Zweifel veranlassen. Hierher gehören die Equisetaceen, Characeen, Marsileaceen, Lemnaceen, Najadeen und Cycadeen.

In der Stufe der Monocotyledonen und in der Stufe der Dicotyledonen geht jede Blume aus der Blumenknospe hervor. Diese entfaltet sich entweder *blofs an ihrer Spitze*, oder bereits *von ihrer Basis aus*. Hiernach zerfallen die Monocotyledonen sehr natürlich in drei, und die Dicotyledonen in sieben Klassen, wie folgt.

Die vierte Klasse umfafst diejenigen Monocotyledonen, in welchen sich die Blumenknospe von ihrem Grunde (Basis) aus, in die eigentlichen Blumenorgane (männliche und weibliche Organe) aufschliefst, ohne dafs diese mit *einer solchen Blumenhülle* versehen sind, die man einen *wahren Kelch* oder eine *wahre Krone* nennen könnte, — wo also die Geschlechtsorgane hüllenlos, die Blumen also *Flores nudi* sind. Hierher

gehören die Gräser, die Binsengräser (Cyperaceae), die Rohrkolben (Typhaceae), die Aroideen (Arum, Calla, Pothos, Acorus) und die Pandaneen (Pandanus). Bei den Gräsern nimmt man zwar sogenannte Kelche und Kronenspelzen an; aber diese Theile haben nicht die Stellung und das Verhalten, was wir an einem wahren Kelche und an einer wahren Blumenkrone finden. Sie sind nämlich kleine blattartige Gebilde, im verjüngten Maafsstabe dasselbe was die Blumenscheiden bei Arum, Calla u. s. w. auch sind, — was endlich das oberste Blatt an einem Grashalme dann ist, wenn es die Aehre noch einhüllet.

In der 5ten Klasse finden sich dann diejenigen Monocotyledonen, an welchen sich die Blumenknospe, von ihrem Grunde aus, in eine äufsere Hülle (Perigonium, — Kelch und Krone) und in die innern Stauborgane und Pistille aufschliefst. Die hierher gehörigen Pflanzen haben in ihren Blumen ein Germen superum, welches von Perigonium umgeben wird. Dieses ist der Fall bei den Junceen, Commelineen, Alismaceen, Liliaceen, Asphodeleen, Smilaceen und Palmen.

In der 6ten Klasse stehen diejenigen Monocotyledonen, welche die entgegengesetzte Entwickelung der Blumenknospe zeigen, — nämlich diejenigen, wo sich die Blumenknospe an ihrer Spitze aufschliefst und wo der Fruchtknoten unter den Blumenorganen liegt, also ein Germen inferum ist. Dieses ist der Fall bei den Orchideen, Schwertlilien, Amaryllideen, Musaceen, Scitamineen (z. B. Canna), bei den Bromeliaceen u. s. w.

In der 7ten Klasse stehen diejenigen Dicotyledonen, an welchen sich die Blumenknospe an ihrer Spitze in eine einblättrige Blume aufschliefst, woran also ein Germen inferum und eine Corolla monopetala ist, z. B. die Syngenesisten, die Rubiaceen u. s. w.

Digitized by Google

Diese einblätterige Blume theilt sich, und wird eine mehrblätterige. Die hierher gehörigen Dicotyledonen bilden die 8te Klasse. Beispiele liefern die Doldengewächse, die Kernobstgewächse (Pomaceae), die Onagrarien (Oenothera, Epilobium etc.).

Es löset sich der Kelch vom Fruchtknoten ab; dieser wird ein Germen superum und hat entweder eine *blos kelchartige*, oder auch *gar keine* Umhüllung; die Blumenkrone ist mit der innern Oberfläche des Kelches noch zu einem Ganzen verschmolzen. Dieses sehen wir bei den Kätzchen-Gewächsen, bei den Nadelhölzern, bei den Chenopodien, bei den Nesseln, Polygoneen, Amaranthaceen u. s. w.; desgleichen beim Seidelbast, bei Eleagnus etc. Diejenigen Dicotyledonen, welche diese Entwickelung der Blumenknospe zeigen, bilden die 9te Klasse.

Wenn sich nun von der innern Oberfläche der kelchartigen Hülle der Blumenknospe auch Blumenblätter loslösen, — *welche demnach aus dem Kelche entspringen*, so bilden die hierher gehörigen Pflanzen *die zehnte Klasse*. Beispiele liefern die Rosen, Erdbeeren, Potentillen u. s. w.

Wenn sich die Ursprungsstelle der Krone hinuntersenkt, so entsteht unter dem Fruchtknoten eine Scheibe, aus welcher die Stauborgane und die Blumenkrone, oft auch der Kelch entspringen. Beispiele liefern die Ahornarten, die Raute (Rutaceae) u. s. w. Die hierher gehörigen Pflanzen bilden die 11te Klasse.

Wenn auch diese Scheibe verschwunden ist, und die Blumenblätter in mehrfacher Zahl, nebst den Stauborganen unter dem Fruchtknoten, aus dem Stiele desselben, entspringen: so gehören die Pflanzen zur 12ten Klasse. Beispiele liefern die Ranunkeln, die Malven, die Nelken, die Mohnpflanzen u. s. w.

Wenn endlich in diesem Falle die Blumenblätter wieder

Digitized by Google

zu einer einfachen Blumenkrone vereinigt sind, wie in den Labiaten, Borragineen, Primuln, Winden, Solaneen u. s. w.: so bilden diese Pflanzen die 13te Klasse.

Die zu der 7ten und 8ten Klasse gehörigen Dicotyledonen haben also einen untern, die übrigen einen obern Fruchtknoten. Diese Merkmale fallen gleich in die Augen; desgleichen auch die übrigen Merkmale, wodurch sich z. B. die 8te Klasse von der 7ten, die 13te Klasse von der 12ten, die 10te von der 9ten unterscheiden; auch dürfte der Unterschied zwischen der 11ten und 12ten Klasse auf der einen Seite, und zwischen der 11ten und 10ten Klasse auf der andern Seite leicht zu erkennen seyn. Der allmählige Uebergang in der Entwickelung der Blumenknospe liegt aber klar vor Augen. Darnach darf also das System wohl auf den Namen eines *natürlichen Systems* Anspruch machen. Auch wird dasselbe sehr leicht zu gebrauchen seyn, weil es gar keines Studiums bedarf, um damit bekannt zu werden.

Alle zu einer Klasse gehörigen Familien bilden wieder eine gröfsere natürliche Gruppe.

Diese natürlichen Gruppen bilden in jeder Klasse wieder untergeordnete kleinere Gruppen; — darnach sind die Klassen in Ordnungen getheilt worden. Das Nähere hiervon mufs im Buche nachgesehen werden.

Die einzelnen Familien sind weiterhin durch eine kurze Diagnose charakterisirt, und dann die bekanntesten zu der Familie gehörigen Geschlechter aufgeführt worden, und zwar dieses von S. 20 bis S. 48.

Von S. 49 bis zum Schlusse (S. 95) sind die Verwandschaften der einzelnen Familien dargestellt worden. Es ist gezeigt, wie manche derselben in einander greifen, — wie sie sich gegenseitig verhalten, wie sie sich zu gröfsern Gruppen an einander schliefsen. Eine kurze Uebersicht des Systems liefert folgende Tabelle.

Digitized by Google

SYNOPSIS

plantarum classificationis naturalis ex earum evolutione desumtae.

NB. Tabula a parte inferiori ad superiorem perspicienda.

Dicotyledones.
Organa sexualia inter se opposita! Foliorum fabrica cellulosa caulinae fibrosae opposita!

Classis XIII. Germen superum; corolla monopotala.
E. g. Boragineae, Labiatae, Solaneae, Convolvulaceae, Primulaceae, Asclepiadeae.

Classis XII. Germen superum; corolla polypetala e germinis pedicello oriunda.
E. g. Ranunculaceae, Papaveraceae, Malvaceae, Geraniaceae, Caryophylleae.

Classis XI. Germen superum disco impositum; corolla polypetala.
E. g Acerineae, Rutaceae, Staphyleae, Vites, Violaceae, Aurantiaceae, Cruciferae.

Classis X. Germen superum; calyx monophyllus corollifer, et staminifer.
E. g. Rosaceae, Amygdaleae, Salicariae, Crassulaceae, Leguminosae, Saxifrageae.

Classis IX. Germen superum; aut perigonium staminiferum aut nullum.
E. g. Sanguisorbeae, Thymeliae, Urticeae.

Classis VIII. Germen inferum; corolla polypetala.
E. g. Umbelliferae, Onagrariae, Pomaceae.

Classis VII. Germen inferum; corolla monopetala
E. g. Compositae, Campanulaceae.

Monocotyledones.
Org. sex. inter se opposita! Caudicis pagina exter. in fol longitudinaliter fibr. transiens. Caul. et fol. fabrica int. se non diversa!

Classis VI. Germen inferum perigonio coronatum.
E. g. Musaceae, Orchideae, Scitamineae, Irideae, Amaryllideae, Bromeliaceae.

Classis V. Germen super. perigonio circumdatum.
E. g Junceae, Commelineae, Alismaceae, Liliaceae, Asphodeleae, Smilaceae, Palmae.

Classis IV. Flores nudi; perigonii loco valvulae glumaceae, paleae, spathae.
E. g Gramina, Cyperaceae, Typhaceae, Aroideae, Pandaneae.

Acotyledones.
Org. sex. nulla, spuria, dubia! Ramificia foliacea, subcaul. Caul. et fol. (si adsunt) fabrica inter se non diversa.

Classis III. Sporae, aut semina dubia cum organis sexualibus dubiis.
E. g. Equisetaceae, Characeae, Marsileaceae, Lemnaceae, Najadeae, Cycadeae.

Classis II. Sporae et rudim. quaedam floris spuria.
E. g. Lichenes, Hepaticae, Musci, Lycopodiaceae, Filices.

Classis I. Sporae sine ullo floris rudimento.
Algae, Fungi.

Ausflug über Constantinopel nach Taurien im Sommer 1831. *Von Sam. Brunner, Med. Dr. St. Gallen und Bern bei Huber und Compagnie.* 1833. 353. *S.* 8.

Durch zahlreiche und gehaltvolle Aufsätze in der Flora oder botanischen Zeitung ist der Herr Verfasser der vorliegenden Schrift schon längst den Freunden der Gewächskunde als ein eifriger Anhänger der Amabilis Scientia, so wie als ein eben so scharfsinniger als unermüdlicher Beobachter bekannt. Schon früher bereiste derselbe die italische Halbinsel von einem Ende bis zum anderen, um die vegetabilischen Schätze derselben kennen zu lernen, und sein darüber gedruckter Bericht *) gewährt dem Botaniker eine eben so unterhaltende als lehrreiche Lectüre.

Auch die in dem vorliegenden Buche beschriebene Reise unternahm der Herr Verfasser, wenn nicht einzig und allein, doch vorzugsweise, um die so gerühmte Vegetation der alten Chersonesus taurica kennen zu lernen, aber er fafste seinen Bericht so ab, dafs nicht nur der Botaniker, sondern jeder Gebildete ohne Unterschied ihn mit Vergnügen lesen und dem Verf. die Gabe zuerkennen wird, seine Erzählungen, ohne die strengen Forderungen der Wissenschaften zu verabsäumen, auf eine anmuthige und unterhaltende Art vorzutragen.

Die Schrift ist übrigens auf folgende Art eingerichtet:

Erster Abschnitt. Reise von Bern bis Wien. Der erste Gegenstand, über den wir hier etwas ausführlichere Nachrichten erhalten, ist der botanische Garten in München, unter der Direction des Prof. v. Martius. Das Eingangsportal mit dorischer Säulenordnung ist, wie Herr Dr. B. sagt,

---

*) Streifzug durch das östliche Ligurien, Elba, die Ostküste Siciliens und Malta, zunächst in Bezug auf Pflanzenkunde, im Sommer 1826. Winterthur 1828.

Digitized by Google

wahrhaft königlich, womit auch der Umfang des Gartens, die Gröfse und Schönheit der Treibhäuser im Einklang steht. Die erste Anlage soll 80,000 Gulden gekostet haben, und der jährliche Unterhalt beträgt 4000 Gulden. Mit Vergnügen wird man die speciellen Nachrichten über dieses interessante Institut nachlesen, die hier nicht mitgetheilt werden können. Das Gebäude enthält auch einen Pavillon, worin sich eine Sammlung für *Materia medica vegetabilis* befindet, was um so mehr erwähnt zu werden verdient, da eine solche Collection für das Studium der Pharmakognosie und Materia medica ein äufserst wichtiges Hülfsmittel ist, und man sie an manchen Universitäten dennoch vergeblich sucht, wo dann der Lehrer selbst eine Sammlung von Droguen zusammenbringen mufs, so gut er will oder kann.

Auch über den Regensburger botanischen Garten erhalten wir hier einige Nachrichten; er ist nur klein und besonders durch die zahlreichen Alpenpflanzen ausgezeichnet, die man da cultivirt, und zwar wie gewöhnlich auf künstlichen Bergen, eine Methode, die der Herr Verf. fehlerhaft nennt, er zieht es vor, die Pflanzen mit Alpenerde versehen in Töpfe zu setzen und diese wiederum in solche Erde einzusenken.

Zweiter Abschnitt. Aufenthalt in Wien. Reise nach Triest. Obgleich die naturhistorischen Schätze der österreichischen Kaiserstadt durch mehrere zum Theil neuere Schriften ziemlich bekannt geworden sind, so erfährt man hier doch Manches, was man in jenen vergeblich suchen würde, wie denn immerhin die Ansichten und Beobachtungen eines kenntnifsreichen Augenzeugen, dessen Geschäft es nicht ist, den Panegyriker zu machen, Beachtung verdienen. Zuvörderst ist von dem brasilianischen Museum die Rede, das vom Kaiser um die ungeheure Miethe von jährlich 8000 fl. K. M. untergebracht ist, bis ein schicklicher Raum in dem grofsen Na-

Digitized by Google

turalienkabinet ausfindig gemacht seyn wird. Der botanische Garten am Rennweg, wo der Director desselben, Professor Jacquin selbst wohnt, besitzt eine so reiche und schöne Sammlung von Holzarten, wie sie wohl an keinem andern Orte in gleicher Vollkommenheit gefunden wird. Es finden sich hier gesunde und starke Exemplare von Bäumen oder Sträuchern, die in Bern nur als Krüppel existiren und fast alle Winter durch den Frost leiden. Dies schreibt der Herr Verf. nicht dem milderen Klima der Gegend um Wien zu, indem der Unterschied nur 1 bis 1½° ausmacht, sondern dem besseren Boden und der gröfseren Trockenheit der Luft, durch deren Einfluſs das junge Holz besser reife und das Ansetzen der so nachtheiligen Flechten verhindert werde. Von Gewächsen, die in Deutschlands Gärten selten oder gar nicht vorkommen, fand Hr. Dr. B. hier die Silberlinde mit purpurrothen Blumen (Tilia argentea, var. floribus purpureis) eine schöne im Orient sehr verbreitete Spielart, Ribes multiflorum W. et K. mehrere neue Arten von Cytisus, die erst kürzlich entdeckte Syringa Josikea. Im freien Lande stehen Cydonia japonica, Paeonia arborea, Phormium tenax, die man sonst als zärtliche Orangerie-Pflanzen beständig unter Dach hielt.

Schönbrunn, dessen alter Ruf noch immer durch ganz Europa schallt, ist wie unser Herr Verf. sagt, das eigentliche Mecca aller nach Wien kommenden Freunde der Botanik. Schon beim Eintritt deuten die grofsen Glashäuser, die durch hohe Waldparthien begrenzten Rasen, die unter Zelten vor Platzregen geschützten Tulpenpartien von unbeschreiblicher Mannichfaltigkeit der Farben, die feenhaft angeordneten Treibhauspavillons mit grünen Wänden aus den allerverschiedensten lebenden und blühenden Topfgewächsen zusammengesetzt, einen kaiserlichen Lustgarten an, aber die wahren Schätze desselben muſs man im Innern der riesen-

Digitized by Google

haften Glashäuser suchen, womit denn auch der Herr Verf. die Leser bekannt macht, so wie noch mit so manchen andern Sehenswürdigkeiten Wiens, die Ref. hier nicht weiter berühren kann.

Dritter Abschnitt. Reise von Triest nach Constantinopel. Der Hr. Verf. machte sie in einer griechischen Kriegsbrigg, Tonsika genannt, die einst von der griechischen Heldin Bobolina befehligt wurde, jetzt aber unter der Leitung eines slavonischen Kapitäns steht, dem unser Herr Verf. eben so wenig als seiner übrigen Schiffsgesellschaft eine Lobrede hält. Am 16ten Mai segelte das Fahrzeug von Triest ab und kam am 9ten Juni in Constantinopel an. An Windstillen, Gefahr vor Seeräubern und anderen Unannehmlichkeiten fehlte es nicht, dafür aber kamen den Reisenden, wenn auch nur von fern her Gegenden zu Gesicht, an die sich grofse historische Erinnerungen knüpfen, wie Cephalonia, Melos, Ipsara, Samos, der Berg Athos u. s. w., ja unser Herr Verf. meint, Jeder der solchen Orten sich nähere, müsse von Rechtswegen Hellenist und Antiquar seyn, indem nur ein solcher würdig sey, jene klassischen Wellen zu durchsegeln.

In diesem Abschnitte ist ein Verzeichnifs von Pflanzen angezeigt, theils an der asiatischen Küste Tenedos gegenüber gesammelt, theils von dem Herrn Verf. am Hellespont beobachtet. Dabei ist unter andern Astragalus plumosus, eine sehr seltne Species, die bis jetzt nur an wenigen Orten gefunden wurde, ferner Anthyllis Hermanniae, Echium italicum; Pinus mediterranea, Thymus Tragoriganum, nebst vielen andern, unter denen Ref. nur noch Lagoecia cuminoides nennen will, die unser Herr Verf. eine ächt griechische Pflanze nennt, weil sie ganze Strecken überzieht.

Vierter Abschnitt. Aufenthalt zu Konstantinopel. Ausflüge in seine Umgebungen. Der Hr. Verf. hielt sich 14 Tage lang in der vielbesprochenen Türkenstadt auf und entwirft

Digitized by Google

auch ein anziehendes Gemälde von den Eigenthümlichkeiten derselben und ihrer Bewohner; in allen Einzelnheiten vergleicht er sie mit Neapel und zeigt, in welchen Besonderheiten theils diesen theils jenen der Vorrang gebührt, wobei freilich in den meisten Fällen Constantinopel zurückstehen muſs. Besonders interessant ist das, was über das Klima der genannten beiden Städte gesagt wird, zumal in Bezug auf die Vegetation. Um Neapel gedeihen fast alle zärtlichen ausländischen Gewächse, bis an die Bananen; alle Neuholländer, Capgewächse, Dattel- und Fächerpalme, Kampherlorbeer und Pomeranzen, nebst den zärtlicheren Citronenbäumen stehen im Freien. Die Südbäume, welche der Herr Verf. um Constantinopel im Freien sah, sind Platanus orientalis, Ficus Carica, Cupressus sempervirens, pyramidalis et horizontalis, in Menge auf Gräbern und ganze Haine bildend, Pinus Pinea, Prunus Lauro-Cerasus, Planera Richardi u. s. w. Nach Castagne soll Melilotus arborea in allen Gärten Constantinopels gebaut werden, sie kam aber unserem Herrn Verf. nicht zu Gesicht. Citronen und Pomeranzen werden in Glashäusern gehalten und der Olivenbaum kommt nur an geschützten Stellen fort. Diese beiden letzteren Umstände berechtigen vollkommen zu dem Schlusse, daſs Constantinopels Klima, bei all' seiner Heilsamkeit und Milde dennoch bedeutend hinter das von Neapel gesetzt werden müsse.

Die botanischen Ausflüge, welche Herr Dr. B. unternahm, giengen einerseits nach Bujukdere und anderseits auf die nahe gelegene asiatische Küste. Die Ausbeuten auf beiden Excursionen sind besonders zusammengestellt, wobei man nur bedauern muſs, daſs die Pflanzen weder systematisch noch auch selbst nur alphabetisch geordnet sind, wodurch es denn gekommen seyn mag, daſs in einem und ebendemselben Verzeichnisse eine und ebendieselbe Pflanze mehrmals aufgeführt wird, namentlich Oenantha peucedanifolia,

Digitized by Google

bei den Gewächsen auf der europäischen Seite; es werden ferner Pflanzen aus einer und ebenderselben Gattung (z. B. Hypericum) auseinander gerissen, was die Uebersicht und die Beurtheilung erschwert.

Zu den Schriftstellern, welche Beiträge zur Kenntniſs der Flor um Constantinopel lieferten, zählt der Herr Verf. nur Buxbaum, Andrzeiowski u. d'Urville, zu denen jedoch noch mehrere andere gerechnet werden müssen. Schon Tournefort herborisirte in Byzanz und entdeckte dort manche neue Pflanze, wie seine Borago constantinopolitana, Symphytum constantinopolitanum, Geranium orientale und viele andere; eine Menge Pflanzen aus der dortigen Gegend bezeichnet Sibthorp in seiner Flora Graeca; der bekannte dänische Botaniker Forskäl schrieb eine Flora constantinopolitana, littoris ad Dardanellos et insularum Tenedeos, Imbros, Rhodi; er führt manche Pflanzen auf, deren auch unser Herr Verf. gedenkt. — Walsch schrieb ebenfalls Beobachtungen über die Pflanzen der Gegend um Constantinopel. Höchst interessante Notizen lieferte der schwedische Naturforscher Berggrew, auch soll öffentlichen Nachrichten zufolge ein gewisser Doctor Kranichfeld die Herausgabe einer längst vorbereiteten Flora constantinopolitana beabsichtigen.

Fünfter Abschnitt. Vorbereitungen zur Abreise. Reise nach Odessa mit dem Dampfschiffe. Quarantaine zu Odessa. Zur Reise von Constantinopel nach Odessa bedurfte es kaum zwei Tage. Um so langweiliger war der Aufenthait in der Contumaz-Anstalt zu Odessa, von welcher der Herr Verf. eben keinen günstigen Bericht abstattet, aber doch durch das, was er da gesehen und erduldet, andern Reisenden nützlich werden kann. Der Botaniker findet nirgends Langeweile, wo es Pflanzen gibt, und so liefert Herr Dr. B. auch ein Verzeichniſs derer, die er im Quarantaine-Hof zu

Digitized by Google

Odessa vom 25ten Juni bis 11ten Juli 1831 beobachtete. Grofsentheils sind es auch bei uns sehr gemein vorkommende Gewächse, wie Hordeum murinum, Hypericum perforatum, Echium vulgare, Convolvulus arvensis, Erodium cicutarium u. s. w.; zu den seltneren dürften Crepis nemausensis, Centaurea aspera, Anchusa orientalis und wenige andere gehören,

Sechster Abschnitt. Aufenthalt zu Odessa. Reise nach Simpheropol. Der gröste Theil dieses Abschnittes ist der Beschreibung der Stadt Odessa, so wie der dortigen Lebensweise gewidmet. Unser Herr Verf., obgleich er alles Gute, was er vorfand, nicht zu bemerken unterläfst, ist doch im Ganzen mit den dort bestehenden Einrichtungen und Anordnungen nicht zufrieden, und seine Schilderung ist nicht geeignet, viele Tausende dorthin zu lenken. Auch die Naturkunde hat in und um Odessa wenig Ausbeute zu hoffen, das Klima ist rauh, die Vegetation ärmlich und monoton. Ein gewisser Herr Descemet, der früher Pflanzungen in St. Denis vorstand, wurde im Jahre 1814 vom Kaiser Alexander aufgefordert, einen Kulturgarten bei Odessa anzulegen, um da fremde Bäume und Sträucher an das Klima des südlichen Rufslands zu gewöhnen; er erhält einen Jahrgehalt von 3000 Rubel banco, freie Wohnung, nebst noch andern vortheilhaften Bedingnissen. Dieser Krongarten ist nun wirklich angelegt worden, allein nach dem Berichte unsers Hrn. Verf. scheint er eben nicht gedeihen zu wollen.

Die sparsame Vegetation um Odessa vergleicht Herr Dr. B. mit derjenigen der ärmeren Gegenden von Unterwallis und auch auf dem Wege von Odessa nach Simpheropol war die botanische Ausbeute nicht grofs. Am sandigen Meeresufer steht in Menge Elymus arenarius und Euphorbia Gerardiana, an den Ufern des Bugs Xanthium macrocarpum u. spinosum so häufig wie bei uns die Nesseln, auch Tribulus

Digitized

terrestris findet sich da. Das durchreiste Steppenland beschreibt unser Herr Verf. als einen unabsehbaren Rasenteppich, meist gebildet von höchstens einem Dutzend Arten ausgezeichnet gesellschaftlicher, theils krautartiger, theils suffrutescirender Pflanzen, worunter besonders mehrere Meliloten, aber nirgends ein Baum, nirgends eine Erhöhung, weder eine Quelle noch ein Bach u. s. w., so dafs es fast einerlei ist, ob man diese Gegend bei Tag oder bei Nacht durchreist.

Siebenter Abschnitt. Aufenthalt in der Krimm. Der bei weitem gröfste und reichhaltigste Abschnitt des ganzen Buches, obgleich der Herr Verf. sich nicht viel länger als fünf Wochen in dem alten Taurien aufhielt und auch nicht alle Theile desselben durchreisen konnte. Diejenigen, welche sich gern mit dem jetzigen Zustande dieses Landes bekannt machen wollen, dürften hier zureichende Nachrichten finden.

In physikal.-naturhistorischer Hinsicht führt Herr Dr. B. die Werke von Pallas, Hablizl, Engelhard u. Parrot, Marschall von Bieberstein, Steven u. s. w. an. In botanischer Hinsicht mufs man noch auf einen Aufsatz im Hesperus (Jahrg. 1827 p. 537 u. d. f.) verweisen, mit der Aufschrift: Tagebuch einer Reise von Odessa durch Taurien im August 1825, so wie auch folgende Abhandlung: Voyage aux bains de Caucase en 1828, in den Nouvelles annales des voyages T. 48 p. 137.

Das milde Klima des südlichen Taurien bezeugen insbesondere die Garten-Anlagen des Grafen Borosdin; dort fand der Herr Verfasser im Freien Sterculia platanifolia, Acacia Julibrissin, Arbutus Andrachne, Rhamnus Alaternus, Magnolia grandifolia, Laurus nobilis, Quercus Suber u. s. w. In dem Krongarten zu Nikita, dessen Director jetzt Hauptmann Hartwiss ist, stehen nebst den obengenannten noch Magnolia Julan, Punica Granatum, Bignonia capreolata,

Jucca gloriosa und aleoides, Olea fragrans u. s. w. im Freien und als Einfassung der Rabatten dient das Hypericum balearicum, ja bei Alupka dauerten selbst Orangenbäume mehrere Winter im Freien aus.

In Laspi fand der Herr Verf. in dem Herrn Compère, einen gewandten Botaniker, der ihm sehr brauchbare Aufschlüsse über die Vegetation der dortigen Gegenden mittheilte, und in Simpheropol besuchte er den auch in Deutschland wohlbekannten und geschätzten Steven, dessen Herbarium er durchsah und dabei manche seltne Pflanze kennen lernte.

Das Klima der Südküste Tauriens stellt der Herr Verf. dem der barromäischen Inseln oder des Ortasees gleich, die Vegetation des ganzen Landes theilt er aber in vier Gebiete oder Klimate auf folgende Art. Der erste Theil begreift 4/5 oder noch mehr der Oberfläche der Halbinsel, insbesondere die fast wagerechte und wenig über das Meer sich erhebende Steppe, wo die südrussische Flor vorherrscht, Chenopodien, Meliloten, Salvien, Eryngien, Artemisien, Centaureen und andere Compositen sind vorherrschend. Bei Simpheropol und den dortigen Kalkhügeln beginnt *die zweite oder Hügel-Region*, die mehr bewässert und geschützt als die vorige, Reben, Getreide, gutes Obst u. s. w. hervorbringt. Karakteristisch für sie ist der hier beginnende und dann zur Küste hin sich verbreitende Rhamnus Paliurus. *Die dritte Region* oder die der nördlichen krimmischen Alpen besitzt ausgedehnte Buchenwälder, als ihre Hauptzierde. Sie beginnt bei Baktschisarai, Baidar und am Ausgange des Salgirthales und endigt auf dem Gipfel der Bergkette. Ueppige Futterkräuter, mastige Stengel grofser Syngenesisten, als Achilleen, Inuleen, Tussilagines, Pyrethra, so wie mehrere Orchideen sind ihre Bewohner. *Die vierte Region* ist die der Küste, ausgezeichnet durch die taurische Fichte, Arbutus Andrachne,

Digitized

Sorbus, Pistacia Terebinthus, Rhus u. s. w., so wie insbesondere durch die hier so vortrefflich gedeihende Weinrebe.

Eine specielle Aufzählung der in der Krimm beobachteten Pflanzen gibt der Herr Verf. nicht, wohl aber eine Uebersicht der natürlichen Familien, welche die taurische Flor bilden, mit Angabe der Artenzahl, die jede einzelne hier aufzuweisen hat. Im Ganzen sind 1198 Species aufgefunden worden; am zahlreichsten sind die Leguminosen, Cichoraceen, Cynarocephaleen und Corymbiferen u. s. w.; über das Ganze herrscht aber ein unverkennbarer orientalischer Anstrich: statt Asphodelus ramosus findet sich hier A. tauricus, statt Sideritis hirsuta: S. taurica, statt Tamarix gallica: T. tetrandra, statt Juniperus phoenicea: J. excelsa, statt Scutellaria galericulata: S. orientalis u. s. w.

Achter Abschnitt. Rückreise aus der Krimm über Odessa, Lemberg, Wien, Salzburg und Tyrol. Im Spätherbste angetreten konnte diese Reise der Pflanzenkunde keine Ausbeute liefern; wir können sie daher ganz kurz abfertigen und nur bemerken, dafs der Hr. Verf. an den Grenzen von Oestreich so wie an denen der Schweiz, der Cholera wegen eben so langweilige als überflüssige Quarantainen aushalten muste, und nach einer Abwesenheit von 8 Monaten u. 6½ Tagen am 5ten December 1831 in seiner Vaterstadt Bern ankam.

Glaubwürdigen Nachrichten zufolge hat dieser unermüdliche Botaniker schon wieder eine weite Reise nach dem Kaukasus, Armenien und Georgien angetreten, um die Vegetation auch dieser Länder näher kennen zu lernen. Möge ihn Flora sicher geleiten und wohlbehalten den Seinigen wieder zurückführen!

Digitized by Google

Medicinische Zoologie oder getreue Darstellung und Beschreibung der Thiere, die in der Arzneimittellehre in Betracht kommen; in systematischer Folge herausgegeben von Dr. J. F. Brandt, kaiserlich russischen Kollegienrath, Professor u. Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg, Director des zoologischen Museums daselbst u. s. w. und Dr. J. T. E. Ratzeburg, Professor der Naturwissenschaften an der königlich preufsischen höhern Forst-Lehranstalt zu Neustadt-Eberswalde u. s. w. Zweiter Band mit 39 Kupfertafeln unter 36 Nummern. Berlin 1833 grofs 4.

Den Inhalt des ersten Bandes von diesem Werke haben wir bereits in verschiedenen Heften des Magazins für Pharmacie angezeigt; eben so die 2 ersten Lieferungen des zweiten Bandes. Dieser liegt nun vollendet vor uns und mit ihm ist das Ganze geschlossen. Wir säumen nicht, die Leser der Annalen mit dem fernern Inhalt desselben bekannt zu machen. Er enthält die Beschreibung und Abbildung folgender Thiere und deren officinellen Producten:

Astacus fluviatilis der Flufskrebs. Hiezu Tab. X.

Anatomie von Astacus Tab. XI.

Porcellio scaber der rauhe Kellerwurm, Porcellio dilatatus der breite Kellerwurm, Porcellio pictus der bunte Kellerwurm. Oniscus murarius die Mauerassel, Armadillo officinarum die gebräuchliche Kugelassel. Hiezu Tab. XII.

Armadillidium commutatum die verwechselte Rollassel, Armadillidium depressum die niedergedrückte Rollassel und Glomeris marginata gerandetes Rollthier. Hiezu Tab. XIII.

Epeira Diadema die Kreuzspinne, Epeira calophylla die Fensterspinne, Tegeneria scalaris die Treppen-, Haus-Spinne, Tegen. domestica die gemeine Hausspinne. Hiezu Tab. XIV.

Die Anatomie der Spinnen und des Rollthiers Tab. XV.

Meloe majalis der ächte Maiwurm, Meloe variegatus der bunte Maiwurm, Meloe reticulatus der genetzte Maiwurm,

Meloe tuccius der toskanische Maiwurm, Meloe limbatus der gesaumte Maiwurm, Meloe corallifer der korallentragende Maiwurm, Meloe brevicollis der kurzhalsige Maiwurm, Meloe violaceus der violette Maiwurm, Meloe Proscarabeus der gemeine Maiwurm. Hiezu Tab. XVI,

Die Anatomie von Meloe Tab. XVII.

Lytta vesicatoria der gewöhnliche Pflasterkäfer oder die Kantharide, Lytta atomaria der schwarzflügelige Pflasterkäfer, Lytta Gygas der grofse Pflasterkäfer, Lytta violacea der violette Pflasterkäfer, Lytta vittata der gebänderte Pflasterkäfer (Kartoffelfliege), Lytta marginata der gerändelte Pflasterkäfer, Lytta atrata der schwarze Pflasterkäfer, Lytta cinerea der graue Pflasterkäfer, Lytta ruficeps der rothköpfige Pflasterkäfer. — Lydos trimaculatus. Mylabris Cichorei Cichorien-Reitzkäfer. Hiezu Tab. XVIII.

Anatomie von Lytta vesicatoria Tab. XIX.

Coccinella septempunctata Marienkäfer, Coccinella quinquepunctata, dispar, tredecimpunctata, mutabilis. Hiezu Tab. XX.

Cynips Rosae Rosen-Gallwespe, Cynips Brandtii Brandts-Gallwespe, Cynips Gallae tinctoriae Färbereichen-Gallwespe. Hiezu Tab. XXI.

Formica rufa gemeine rothe Waldameise, Formica fuliginosa. Hiezu Tab. XXII.

Anatomie von Cynips und Formica Tab. XXIII.

Apis mellifica gemeine Haus- oder Honigbiene. Hiezu Tab. XXIV.

Anatomie von Apis mellifica Tab. XXV.

Tettigonia Orni die Manna-Cicade, Coccus Cacti die Cochenille, Coccus Ilicis die Kermes-Schildlaus und Coccus Lacca die Gummilack-Schildlaus. Hiezu Tab. XXVI.

Anatomie von Coccus Cacti und Tettigonia Orni Tab. XXVII.

Sanguisuga verbana Blutegel des Lago Maggiore, Sanguisuga interrupta Blutegel mit unterbrochenen Rückenstreifen, Sanguisuga obscura dunkler Blutegel, Sanguisuga officinalis officineller oder ungarischer Blutegel, Sansuisuga chlorogaster grünbauchiger Blutegel, Sanguisuga medicinalis medicinischer Blutegel, Hirudo provincialis. Hiezu Tabelle XXVIII und XXX.

Anatomie von Sanguisuga medicinalis und Haemopis nigra Roſsegel Tab. XXIX. A. u. B. (Vergl. auch S. dieses Heftes.)

Sepia officinalis der officinelle Dintenfisch oder Blackfisch, Sepia elegans der zierliche Dintenfisch. Hiezu Tab. XXXI.

Anatomie der Sepia Tab. XXXII.

Arion empiricorum Arion der Empiriker, Helix Pomatia die Weinbergs- oder Garten-Schnecke. Hiezu Tab. XXXIII.

Anatomie von Helix und Arion Tab. XXXIV.

Ostrea edulis die eſsbare Auster. Hiezu Tab. XXXV.

Anatomie von Ostrea edulis Tab. XXXVI.

Nachträge, betreffend den Biber, das Moschusthier (mit einer Kupfertafel, Moschus moschiferus altaicus vorstellend), die graue Kröte, zur Naturgeschichte der Störe (mit einer Kupfertafel, worauf Acipenser Huso [adultus], Acipenser Schypa u. Acipenser Ratzeburgi abgebildet ist), ferner die Cochenillen Armeniens.

Der speciellen Beschreibung geht jederzeit eine genaue und ausführliche Charakteristik der Klassen, Ordnungen, Familien und Gattungen voraus und wir beziehen uns, was die Einrichtung im Allgemeinen betrifft, auf die Anzeige des ersten Heftes im Bd. 21 S. 193 des Magazins für Pharmacie.

Dieser Band ist wo möglich mit noch gröſserer Sorgfalt als der erste ausgeführt. Er enthält weit mannichfaltigere,

Digitized by Google

difficilere und mitunter höchst interessante Artikel. Die mit gröfster Umsicht bearbeitete Anatomie macht uns mit einer Menge neuer Thatsachen bekannt. Die Abbildungen sind, was Zeichnung und Colorit betrifft, musterhaft. Bei weitem die meisten Artikel sind auch in diesem Bande von den Herausgebern selbst ausgearbeitet. Um auf das viele Neue in demselben die Leser aufmerksam zu machen, wollen wir, aufser den von Brandt S. dieses Hefts angeführten anatomisch-physiologischen Beobachtungen am medicinischen Blutegel, noch auf folgendes von demselben Bearbeitete hinweisen:

Die Anatomie und Physiologie des Krebses, zu der er manches Neue geliefert hat, ferner die anatomischen Untersuchungen der Kellerwürmer und der Spinnen. Die europäischen Maiwurm-Arten, so wie auch die spanischen Fliegen sind von ihm genauer als bisher erläutert, und mehrere noch gar nicht abgebildete Arten dargestellt worden. Selbst die Larven der gemeinsten Arten wurden sorgfältig beobachtet. An diesen beiden Gattungen machte Brandt auch ganz neue Entdeckungen im Nervensystem. — So ist ferner auch von ihm die Kenntnifs der *Sepia officinalis* und *elegans* in mehrerer Hinsicht erweitert und hauptsächlich der Bau des Sepien-Knochens, seine Bedeutung etc. erörtert worden. Die Naturgeschichte der Auster erfuhr ebenfalls durch ihn eine ansehnliche Bereicherung und ganz besonders ist die höchst mühsame Darlegung des Nervensystems (wohl die vollständigste Darlegung des Nervensystems einer Acephale) ein anatomisches Meisterstück zu nennen.

Von den von Ratzeburg ausgeführten Gegenständen wollen wir nur nachfolgende erwähnen:

1) Die Entwickelung der fufslosen Hymenopteren-Larven ist zum ersten Male gründlich verfolgt, und dürfte zum Theil Sätze darbieten, welche für alle Insekten wichtig sind, die eine metamorphosis completa haben. Zum Theil enthält

Digitized by Google

sie Sätze, welche für die Ordnungs-Charakter der Hymenopteren zum ersten Male gebraucht sind.

2) Zur Erkennung der Thiere, welche in den sogenannten Schlafäpfeln (Bedeguars) hausen, ist für alle Stadien ein neuer Beitrag geliefert worden; auch hat sich durch die Beobachtung im Freien die Lebensweise der einen *(Hemiteles)* ganz anders gestellt, als man sie bisher angab. Diese Thiere sind nicht Schmarotzer der Gallwespen und weichen daher ganz von der Lebensweise der übrigen *Ichneumonides genuini* ab.

3) Der Charakter der *Gallicolae Latr.* ist sowohl in Ansehung der Antennen- als auch der Ralgen-Gliederzahl in Folge seiner Untersuchungen geändert worden.

4) Der Bau des weiblichen Legestachels bei *Cynips* (Gallwespe) ist genauer beschrieben und abgebildet als es früher, namentlich bei Réaumur der Fall war.

5) Die Lücken in der Lebensweise der ächten Galläpfel-Gallwespe sind durch die Beobachtung der einheimischen Eichen-Gallwespen (welche im Wesentlichsten gewifs mit jenen übereinstimmen) ausgefüllt worden.

6) Der Bau der Haare, der Mundtheile, der Füfse, so wie der innere Bau der Bienen, namentlich in Betreff der verkümmerten Geschlechtstheile der Arbeiter, sind mit neuen Beobachtungen und Abbildungen vermehrt worden.

7) Die genaue Untersuchung der beiden interessanten Gattungen *Coccus* und *Cicada* gab neue Hilfsmittel für die Feststellung der Ordnungs-Charaktere der Hemiptera an die Hand. Bei *Coccus* ist die eigenthümlichste Bildung der Mundtheile entdeckt worden, die nur bei den Insekten zu finden seyn dürfte. Ihr Saugschnabel hat fast die doppelte Länge des Körpers und liegt *in* demselben; vielleicht gar als Hülle des Darmkanals. Wegen der aufserordentlichen Dünne dieses Theils kann man ihn nur unter dem Mikroskop zerlegen. —

Digitized by Google

Auch die Gliederzahl der Fühler oder Tarsen ist hier berichtigt worden.

Aus dieser kurzen Anzeige erhellt schon hinreichend die Reichhaltigkeit dieses Werks, *welches bis jetzt einzig in seiner Art ist.* Die ihres Gegenstandes vollkommen kundigen Verfasser sparten weder Mühe noch Kosten, um demselben den möglichsten Grad von Vollkommenheit zu geben und erwarben sich dadurch den Dank des gesammten medicinischen und pharmaceutischen Publikums. — Jedem Pharmaceuten, der auf Bildung Anspruch machen will, ist dieses schöne Werk unentbehrlich.

De Aquae Binelli et Kreosoti virtute styptica. Dissertatio inauguralis, quam consensu et auctoritate gratiosi medicorum ordinis in universitate literaria Friderica Guilhelma ut summi in medicina et Chirurgia honores rite sibi concedantur die XXVIII Mens. Septembri a. MDCCCXXXIII h. l. q. s. palam defensurus est auctor Carol. Gustav. Theod. Simon Berolinensis. Berolini p. 56. 8.

Das grofse Lob, welches man seit kurzem auch in Deutschland dem Wunderwasser, *Aqua Binelli* genannt, als blutstillendes Mittel ertheilte, veranlafste den Verfasser, Versuche damit anzustellen. Das dazu nöthige Wasser verdankte derselbe Dr. Gustav Magnus, welcher es von seinem sich damals in Neapel aufhaltenden Bruder erhielt. Magnus sowohl als auch Dr. Froriep unterstützten den Verfasser bei seinen Versuchen.

Vor Beschreibung der Versuche werden die bisherigen Erfahrungen und Meinungen der Aerzte und Chirurgen über die *von selbst erfolgende Stillung des Blutens* nach Verletzung der Arterien und Venen durch Stich-, Längen- und Querschnitt. ferner durch Zerreifsung, ausführlich angezeigt und beleuchtet, dann die Wirkung der Styptica im Allgemeinen und deren Unzulänglichkeit in häufigen Fällen nachgewiesen.

Hierauf geht der Verfasser zur *Aqua Binelli* über, theilt das Geschichtliche derselben und die Versuche, welche in Italien und Deutschland, besonders von Gräfe angestellt worden sind, mit, und endlich die versuchten Analysen derselben. Da die Leser der Annalen mit allem Diesen bekannt sind, so übergeht es Ref.

Digitized by Google

Der Verfasser beschreibt nun seine eigenen Versuche mit *Aqua Binelli;* es dienten hierzu Pferde, Hunde und Kaninchen, denen die Arteria sacralis, cruralis zum Theil mit der Vena cruralis durchschnitten wurden. Die *Aqua Binelli* wurde nun entweder geradezu auf die Wunde gebracht oder damit getränkte Charpie von Leinewand, *jedoch ohne Pressung* aufgelegt, da letztere an sich schon zur Stillung der Hämorrhagie beitragen konnte. Die Blutung hörte in der Regel zwischen 5 bis 7 Minuten auf.

Gleichzeitig wurden dieselben Versuche *mit kaltem Wasser* angestellt. *Die Erfolge waren ganz dieselben;* die Blutung hörte in derselben Zeit unter gleichen Umständen auf. Nur in einem Versuche, wo einem Hunde die Arteria und Vena cruralis durchschnitten waren, war nach 6mal wiederholtem Aufgiefsen von *Aqua Binelli* die Blutung gestillt, während ein alter und schwächlicher Hund bei Anwendung von *kaltem Wasser* umkam. Bei einem andern Hunde stillte aber *kaltes Wasser* die Blutung unter gleichen Umständen binnen drei Minuten.

Einem Hunde entblöste man einen Theil der Nase von der Haut, und behandelte die entblöste Stelle mit *Aqua Binelli;* die Blutung hörte aber selbst nach 6 Minuten nicht auf. Kaltes Wasser verhielt sich ebenso.

Es wurde nun von Faserstoff befreites Blut von Pferden und Schafen mit etwas *Aqua Binelli* vermischt; man konnte keine Coagulation des Eiweifsstoffes noch eine sonstige Veränderung beobachten, als die welche das Blut mit der Zeit für sich erleidet. — Auch beim Vermischen von menschlichem Blut mit *Aqua Binelli* erlitt dieses keine andere Veränderung, als welche es für sich ohne Zusatz erleidet. Nach allen diesen Versuchen und Beobachtungen schliefst der Verfasser, dafs die blutstillende Wirkung der *Aqua Binelli* blos der Erkältung und dem leichten Druck bei ihrer Anwendung zugeschrieben werden müsse.

Der Verfasser geht hierauf zur Anwendung des *Kreosots* über, nachdem er die Meinung, dafs die *Aqua Binelli* der Hauptsache nach nichts als eine verdünnte wässerige Lösung desselben sey, als die wahrscheinlichste aufstellte, was auch ihr Geruch und alle damit angestellten Versuche, so wie die auffallende Aehnlichkeit derselben mit der sogenannten *Aqua empyreumatica* zu bestätigen scheinen. Zuerst wird die Entdeckung des Kreosots durch Reichenbach, seine Darstellung und wesentlichsten Eigenschaften kurz angegeben; dann einige Versuche angezeigt über dessen Fähigkeit, das Eiweifs im Blute zu coaguliren, welche in der Hauptsache Reichen-

Digitized by Google

bachs Beobachtungen bestätigen. Aber nur reines oder mit wenig Wasser und arabisch Gummi zur Emulsion gemachtes Kreosot bewirkte breiige Coagulation des Eiweifses im Blute, Kreosot*wasser* nicht.

Es wurden nun mit *Kreosotwasser* ähnliche Versuche wie mit *Aqua Binelli* angestellt; sie fielen nicht günstiger aus. Aber ein *concentrirtes Gemenge* von Kreosot mit Gummi arabicum und Wasser als *Emulsion* zeigte sich wirksamer. Jedoch erschwerte und verlangsamte dieses die Heilung der Wunde durch Zerstörung der Faser sehr, so dafs in dieser Hinsicht kaltes Wasser vorzuziehen ist. Obgleich aber das Kreosot in diesem concentrirten Zustande äufserlich angebracht so zerstörend einwirkt, so konnte es in beträchtlicher Quantität in die Venen injicirt werden, ohne auffallend schlimme Wirkungen zu veranlassen, was vielleicht von der grofsen Affinität des Kreosots zum Eiweifs herrührt, mit welchem es sich im Blute verbindet, und so seine corrosive Wirkung verliert. Uebrigens sind seine styptische Wirkungen schon darum nicht von Bedeutung, da es nur ein breiartiges Coagulum mit Eiweifs bildet, welches dem Andrange des Bluts nicht hinreichend Widerstand leisten kann.

Anzeige.

Den Lesern der Annalen glauben wir einen Dienst zu erweisen, indem wir sie auf das *reine, völlig von Kalk und Schwerspath freie Bleiweifs* des Fabrikanten Herrn Link in Darmstadt aufmerksam machen. Dasselbe gibt nach Herrn Mercks Versuchen ein sehr schönes Bleiweifspflaster. Der Preis p. Centner ist 18 Gulden rheinisch.

Verbesserungen zu Bd. X der Annalen.

Seite 318 Zeile 6 von oben statt möglich lies unmöglich.
— 320 — 15 v. o. statt und lies in.
— 321 — 3 v. u. setze nach Farbe: der Flamme.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XI. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff.

Von

Heinrich Rose.

(Auszug aus Poggend. Annalen Bd. 28. St. 529.)

Vor einiger Zeit beschäftigte sich Hr. Rose mit der Analyse des Phosphorchlorür-Ammoniaks und des Phosphorchlorid-Ammoniaks, und fand das erstere, wenn es vollständig mit Ammoniak gesättigt ist, stets von derselben Zusammensetzung, nämlich aus 1 At. des Chlorürs und aus 5 At. Ammoniak bestehend, während das letztere nicht so beständig zusammengesetzt erhalten werden kann. Er theilte die Eigenschaften dieser Verbindungen, deren Angabe zum Theil sehr von der andrer Chemiker abwich, in Poggendorffs Annalen Bd. 24 p. 308 mit, ohne jedoch von den auffallenden Erscheinungen zu reden, welche diese Körper zeigen, wenn sie beym Ausschluss der Luft erhitzt werden.

Die Untersuchung derselben macht den vorzüglichsten Gegenstand dieser Arbeit aus; es sind in derselben besonders die Zersetzungsprodukte des Phosphorchlorür-Ammo-

Digitized by Google

niaks untersucht, weil sich dieses, wie eben angeführt, bei den verschiedenen Bereitungen immer von gleicher Beschaffenheit zeigte.

Das Phosphorchlorür-Ammoniak läfst sich, wenn man das Ammoniak nur langsam über das mit einer kaltmachenden Mischung umgebene Phosphorchlorür streichen läfst, ganz weifs und ohne bräunliche Stellen von freiem Phosphor erhalten. Es löst sich dann, zwar langsam, aber vollständig in Wasser auf und ist gerade so zusammengesetzt, dafs es, wenn es Wasser aufnimmt, neutrales phosphorigtsaures Ammoniak und Chlorwasserstoff-Ammoniak bildet.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, verflüchtigt sich der gröfste Theil desselben; der sublimirte Theil löst sich bis auf etwas weniges Phosphor vollständig in Wasser und ist Chlorwasserstoff-Ammoniak. Der nicht verflüchtigte Theil ist in Wasser unlöslich, besitzt gewöhnlich eine braunröthliche Farbe, wird beim Erhitzen weifs, färbt sich aber beim Erkalten wieder. Aufser freiem Phosphor enthält er oft auch noch Chlor; denn schmilzt man ihn mit Kalihydrat, wodurch er in Wasser auflöslich wird, so erhält man, nachdem man die Auflösung mit Salpetersäure übersätttigte, durch Silberoxydauflösung einen Niederschlag von Chlorsilber.

Man erhält diesen Körper rein, wenn man frisch bereitetes Phosphorchlorür-Ammoniak beim vollständigen Ausschlufs der Luft, am besten in einer starken schwer schmelzbaren Glasröhre in einem Strom getrockneter Kohlensäure so lange glüht, bis sich keine Spur von Nebeln des Chlorwasserstoff-Ammoniaks mehr entwickelt, wonach man das Hindurchleiten der Kohlensäure bis zum Erkalten des Apparats fortsetzt. Enthielt das angewendete Phosphorchlorür-Ammoniak Spuren von Feuchtigkeit, so hat der Körper nach dem Erkalten einen Stich in's Röthliche, wird aber durch Erhitzen weifs. Die röthliche Farbe rührt nicht von einer kleinen Menge Phosphoroxyd her, denn die rothe Substanz verhält sich bei der Behandlung mit Wassersoffgas wie die

weifse, ohne dafs sich dabei eine sichtbare Spur Wasser erzeugt. Bei dem Erhitzen der Substanz entwickelt sich aufser dem Chlorwasserstoff-Ammoniak noch Phosphordampf, Ammoniakgas und Wasserstoffgas.

Die Substanz bildet im reinen Zustand ein weifses, sehr lockeres Pulver. Sie ist, obgleich aus lauter sehr leicht flüchtigen Substanzen gebildet, beim Ausschlufs der Luft, wenigstens bei ziemlich starker Rothglühhitze, feuerbeständig und unschmelzbar. Beim Zutritt der Luft und der darin enthaltenen Feuchtigkeit in einem Platintiegel erhitzt, oxydirt sie sich langsam, ohne mit Flamme zu brennen, zu Phosphorsäure, welche einen weifsen Rauch ausstöfst, so lange man den Tiegel erhitzt; der Tiegel wird dadurch stark beschädigt. Die merkwürdigste Eigenschaft der Substanz ist, aufser ihrer Feuerbeständigkeit beim Ausschlufs der Luft, ihre grofse Indifferenz gegen die stärksten Reagentien. Sie ist im Wasser und fast in allen Säuren unauflöslich. Längere Zeit hindurch mit rauchender Salpetersäure behandelt wird nur ein kleiner Theil von ihr in Phosphorsäure verwandelt, welche sich in ihrem Verhalten gegen Silbersolution als gewöhnliche Phosphorsäure zu erkennen giebt. Verdünnte Schwefelsäure greift die Substanz nicht an, concentrirte löst sie hingegen unter Entwicklung von schweflichter Säure auf; die Auflösung enthält Phosphorsäure. Von kochender Chlorwasserstoffsäure wird sie nicht angegriffen, selbst nicht von trocknem Chlorwasserstoffsäuregas in der Glühhitze; nur wenn die Substanz nicht völlig trocken ist, bildet sich hierbei ein unbedeutendes Sublimat von Chlorwasserstoff-Ammoniak. Gegen trocknes Chlorgas, Ammoniakgas und gegen Schwefel verhält sie sich ebenso indifferent; man kann sie in den Gasen glühen und den Schwefel darüber abdestilliren, ohne dafs sie sichtbar zersetzt würde. In Auflösungen von Alkalien ist die Substanz ganz unauflöslich, selbst wenn sie damit gekocht wird; sie zersetzt sich aber leicht, wenn man sie mit festem

Digitized by Google

Kalihydrat schmilzt unter Entwicklung von Ammoniak. Sie wird dadurch in Wasser löslich, und die Lösung giebt, mit Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag. Ebenso verhält sie sich gegen Baryterdehydrat, wobei immer eine Feuererscheinung statt findet und gegen kohlensaure Alkalien, aus welchen hiebei die Kohlensäure ausgetrieben wird.

Mit salpetersauren Salzen erhitzt verpufft die Substanz oft heftig, wie andre oxydirbare Substanzen. Durch diese Erscheinung, so wie dadurch, dafs sie auch von den Hydraten starker Basen angegriffen wird, unterscheidet sich die Substanz von mehreren schwer zersetzbaren oxydirten Körpern.

Trocknes Wasserstoffgas über die rothglühende Substanz geleitet, verwandelt dieselbe nach und nach in sich sublimirenden Phosphor. Es bildet sich hiebei, wenn die Substanz vollkommen trocken war, keine Spur von Wasser; in dem vorgeschlagenen Wasser findet man aber Ammoniak. Schwefelwasserstoff zersetzt ebenfalls die Substanz *bei* erhöhter Temperatur.

Durch das Verhalten gegen die Reagentien ergiebt sich, dafs die Substanz, wenn sie mit Vorsicht bereitet worden, kein Chlor, wohl aber Phosphor und Stickstoff enthalte. Die Zersetzung durch Wasserstoffgas, bei welcher sich kein Wasser bildet, beweist, dafs sie auch keinen Sauerstoff enthalte. Um zu sehen, ob sie Wasserstoff enthalte, ward sie mit Kupferoxyd geglüht, mit Beobachtung der zu diesen Analysen nöthigen Vorsichtsmafsregeln, und das gebildete Wasser in einer Röhre mit Chlorcalcium aufgefangen. In 4 Versuchen wurden 0,69; 0,65; 1,25 und 0,23 pr. Ct. Wasserstoff erhalten; also so kleine Mengen, dafs man dieselben als von nicht vollständig bei dem Glühen ausgetriebener Feuchtigkeit herrührend, betrachten mufs. Das Resultat des 3ten Versuchs ist indessen offenbar unrichtig, da die Glasröhre während des Glühens einen Sprung erhielt.

Die Substanz besteht daher nur aus Phosphor und Stickstoff; eine Meinung, zu welcher sich Hr. Rose, wegen des gänzlichen Mangels aller Analogie des Körpers mit andern Stickstoffverbindungen nur nach langem Anstehen entschliefsen konnte.

Analyse des Phosphorstickstoffs.

Der Phosphorgehalt dieses Körpers liefs sich sehr leicht auf die Weise bestimmen, dafs eine gewogene Menge des wohlgetrockneten Körpers mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds gemengt, mit Salpetersäure übergossen und das Ganze nach dem Abdampfen zur Trocknifs vorsichtig geglüht ward, wonach man aus dem Gewicht der Masse leicht die Quantität des Phosphors berechnen konnte. Bei der Bestimmung des Stickstoffs zeigten sich so grofse Schwierigkeiten, dafs Hr. R. genöthigt war, denselben durch den Verlust zu finden. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gelang es nie, die zu erwartende Menge Stickstoff zu erhalten, da sich immer ein Theil der Verbindung vermöge ihrer Feuerbeständigkeit der Zersetzung durch das Kupferoxyd, wenn es auch noch so genau mit demselben gemischt war, entzog, so dafs nur 40 Gewichtsprocente Stickstoff von der angewandten Menge der Verbindung erhalten wurden. Durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd oder mit einem leicht flüssigen Gemenge aus Bleioxyd nnd Chlorblei wurden eben so wenig genügende Resultate erhalten, da einerseits die Apparate beim Erkalten zersprangen, andrerseits ebenso wenig constante Mengen an Stickstoff erhalten wurden.

Die Resultate von 3 Versuchen zur Bestimmung des Phosphors sind folgende:

Menge des Phosphors im Phosphorstickstoff in Procenten.
52,41
53,09
52,53

Nimmt man den Verlust für Stikstoff an, so besteht der Phosphorstickstoff aus 1 At. Phosphor und 2 At. Stickstoff P + 2 N auf 100 Theile berechnet = 52,56 Phosphor
47,44 Stickstoff.
100,00

Von einem Phosphorstickstoff, welcher aus längerer Zeit aufbewahrt gewesenen und etwas feucht gewordenen Phosphorchlorür-Ammoniak erhalten worden, gaben 1,217 Grm. mit 8,322 Grm. Bleioxyd, nach dem Glühen 9,729 Grm. = 50,83 pr. Ct. Phosphor.

Wie schon oben erwähnt, verwandelt sich der Phosphorstickstoff beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Baryterdehydrat in Phosphorsäure und Ammoniak, indem er das Wasser der Base zersetzt. Die quantitative Bestimmung des hierbei freiwerdenden Ammoniaks gelang am besten auf die Weise, dafs eine gewogene Menge der Verbindung mit Baryterdehydrat genau gemengt in eine kleine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas gegeben und mit Baryterdehydrat noch überdeckt wurde, um die Mischung gegen die Wirkung der im Apparat enthaltenen Luft zu schützen. Der zu einer langen feinen Spitze ausgezogene Retortenhals reichte durch einen Stöpsel in eine bis zur Hälfte mit Wasser gefüllte Flasche bis ½ Zoll über die Oberfläche desselben, und diese erste Flasche war mit einer 2ten verbunden, in welche Chlorwasserstoffsäure vorgeschlagen war, unter deren Oberfläche die Gasleitungsröhre tauchte. Nachdem durch Erhitzen der Retorte alles Ammoniak ausgetrieben und in die Vorlagen übergeführt war, wurde der Hals der Retorte abgeschmolzen, der Inhalt beider Flaschen vereinigt, mit einer Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs versetzt, die Flüssigkeit sehr langsam im Wasserbad zur Trocknifs eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von wasserfreiem Alkohol und Aether übergossen und auf dem Filtrum damit ausgewaschen. Das so erhaltene Doppelsalz aus Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak

ward nach dem Trocknen durch vorsichtiges Glühen in metallisches Platin verwandelt, aus dessen Gewicht sich leicht die Menge des im gebildeten Ammoniak enthaltenen Stickstoffs berechnen liefse.

Folgende sind die Resultate aus 4 Versuchen:

	Menge des angewandten Phosphorstickstoffs in Grammen.	Menge des erhaltenen Platins.	Berechnete Menge des Stickstoffs nach Procenten vom angewandten Phosphorstickstoff.
I.	0,679	1,425	30,12
II.	0,882	2,045	33,28
III.	0,550	1,349	35,38
IV.	0,873	2,127	34,97

Die beiden letzten Versuche gaben die zuverlässigsten Resultate; bei dem ersten war etwas Ammoniak verloren gegangen.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, wie auch schon aus der Zusammensetzung des Phosphorstickstoffs, dafs wenn derselbe sich mit den Elementen des Wassers verbindet, nicht hinreichend Wasserstoff vorhanden ist, um allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, wonach der Phosphor nicht zu der Klasse der Amide zu rechnen ist, welche sich durch Vereinigung mit den Elementen des Wassers genau in ein Ammoniaksalz verwandeln könne.

Es gelang nicht, die bei der Zersetzung des Phosphorstickstoffs auftretenden Gase dem Volum nach zu bestimmen, weil jedesmal die Glasröhre, worin die Zersetzung vorgenommen wurde, beim Erhalten zersprang; wohl aber gelang es, das relative Verhältnifs zu besimmen, indem man das entwickelte Gas mit Wasser behandelte, um das Ammoniakgas aufzunehmen, und Theile des nicht aufgenommenen Rückstandes mit Sauerstoff gemengt entzündete, wobei aufser überflüssigem Sauerstoffgas, Stickgas zurückblieb. Bei 2 Versuchen ward der nach Hinwegnahme des Ammoniaks bleibende Rückstand ziemlich genau aus gleichen Vo-

Digitized by Google

lumen Wasserstoffgas und Stickgas bestehend, gefunden, nämlich:

I. 9,5 Vol. des Gases enthielten 4,83 V. Wasserstoffg. u. 4,67 Stickstoffg.
II. 18,0 — — — — 9,5 — — 8,5 —

2 Atome des Phosphorstickstoffs zersetzen sich daher so, dafs der ganze Phosphorgehalt sich in Phosphorsäure und ¾ des Stickstoffs sich in Ammoniak verwandelt, während ¼ desselben als Gas mit einem gleichen Volumen Wasserstoffgas gemengt, entweicht.

Durch 2 At. Phosphorstickstoff	2 P +	4 N
und 5 — Wasser	5 O +	10 H

bilden sich: $(2P + 5O) + (3N + 9H) + N + H$.

Schwefelwasserstoff zersetzt den reinen Phosphorstickstoff in der Rothglühhitze gänzlich. Es bildet sich ein weifser Dampf, welcher sich als eine weifse oder weifsgelbliche Masse an den kälteren Theilen der Röhre anlegt. Diese Masse entzündet sich an warmer Luft leicht und verbrennt mit starker weifser Flamme ohne Bildung von schwefliger Säure zu Phosphorsäure. Sie ist geruchlos, allein durch Aussetzen an die Luft erhält sie einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Wasser bildet damit eine milchigte, nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit, aus welcher sich beim längeren Stehenlassen unter Ausschlufs der Luft Schwefel absetzt, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, Lackmuspapier röthet, und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt mit Chlorbaryum giebt. Von Ammoniak und von Chlorwasserstoffsäure wird die Substanz nicht aufgelöst, wohl aber wird sie von Salpetersäure mit Heftigkeit zu Schwefelsäure und Phosphorsäure oxydirt. Kalilösung entwickelt daraus schon in der Kälte Ammoniak, heifse löst sie gänzlich.

Mangel an hinreichender Menge dieser Substanz verhinderte Hrn. Rose, eine ausführliche Analyse derselben

anzustellen, welche er jedoch später in einer besondern Abhandlung zu geben verspricht.

Entstehung des Phosphorstickstoffs aus dem Phosphor-Chlorür-Ammoniak.

Wie schon oben angeführt, entwickelte sich beim Erhitzen des Phosphorchlorür-Ammoniaks, beim Ausschluſs der Luft auſser Chlorwasserstoff-Ammoniak noch Phosphordampf, Ammoniakgas und Wasserstoffgas. Die Menge des dabei gebildeten Chlorwasserstoff-Ammoniaks ergiebt sich leicht, da es von der ganzen Menge des Chlors gebildet wird, und eben so leicht lieſs sich die Menge des aus einer gewogenen Quantität Phosphorchlorür-Ammoniaks erhaltenen Phosphorstickstoffs bestimmen, es gelang aber nicht, die Menge des entweichenden Ammoniakgases und Wasserstoffgases direkt zu bestimmen.

6 Versuche zur Bestimmung des aus einer ganzen Quantität Phosphorchlorür-Ammoniaks erhaltenen Phosphorstickstoffs gaben im Mittel 21,27 Phosphorstickstoff, welche 11,18 Phosphor enthält, während im Phosphorchlorür-Ammoniak 14,05 Theile enthalten sind. Da sich diese Mengen wie 4 : 5 verhalten, ergiebt sich, daſs 5 (einfache) Atome Phosphorchlorür-Ammoniak 4 Atome Phosphorstickstoff geben. Der Hergang der Zersetzung ist aus folgendem Schema ersichtlich:

5 (einfache) Atome Phosphorchlorür-Ammoniak	$= 5P + 15Cl + 25N + 75H$
geben Phosphorstickstoff . .	$4P + 8N$
— Chlorwasserstoff-Ammoniak	$15Cl + 15N + 60H$
— Ammoniak	$2N + 6H$
— Phosphordampf . . .	$1P$
— Wasserstoffgas	$9H$
	$5P + 15Cl + 25N + 75H$

Digitized by Google

Dafs die Mengen des Ammoniaks und des Wasserstoffgases, so wie sie sich hieraus ergeben, die richtigen sind, ersieht man leicht aus einer Vergleichung der Atomgewichte des Phosphorchlorür - Ammoniaks und des Phosphorstickstoffs, denn 5 (einfache) Atome des ersteren = 6981,585 und 4 Atome des letzteren = 1492,764 verhalten sich zu einander = 100 : 21,38, welche letztere Zahl mit der Menge des aus 100 Theilen Phosphorchlorür - Ammoniaks erhaltenen Phosphorstickstoffs gut übereinstimmt.

Ueber die Entstehung des Phosphorstickstoffs aus dem Phosphorbromür-Ammoniak.

Durch Behandlung des flüssigen Phosphorbromürs mit trocknem Ammoniakgas bildet sich unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei der Behandlung des Phosphorchlorürs mit Ammoniak eine weifse pulverige Masse, welche in allen Eigenschaften dem Phosphorchlorür - Ammoniak ähnlich ist. Sie löst sich, wie jene, wenn man bei deren Bereitung eine Erhitzung vermeiden würde, vollkommen in Wasser, jedoch langsamer, zu phosphorigsaurem und Bromwasserstoff-Ammoniak, woraus sich ergiebt, dafs sie eine dem Phosphorchlorür - Ammoniak ähnliche Zusammensetzung habe: nämlich 1 At. Phosphorbromür verbunden mit 5 At. Ammoniak.

1,628 Grm. dieses Körpers gaben durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, in welchem er sich löste, Abdampfen der Lösung zur Trocknifs, Lösen des Rückstands in Wasser, Uebersättigen der Lösung mit Salpetersäure und Versetzen mit salpetersaurem Silber 2,594 Grm. Bromsilber. Der Körper enthält demnach 66,90 Procent Brom. Nach der Formel $\dot{P}\dot{B}^3 + 5\dot{N}\dot{H}^3$ enthält er in 100 Theilen:

66,71 Brom
8,92 Phosphor
24,37 Ammoniak.

Digitized by Google

In trocknem Kohlensäuregas geglüht giebt die Verbindung Phosphorstickstoff unter Entwicklung von Bromwasserstoff-Ammoniak, Ammoniakgas, Phosphordampf und Wasserstoffgas:

0,753 Grm. Phosphorbromür-Ammoniak
gaben 0,104 Gr. Phosphorstickstoff = 13,81 pr. Ct.
0,876 Grm. Phosphorbromür-Ammoniak
gaben 0,116 Gr. Phosphorstickstoff = 13,24 pr. Ct.

Da 5 (einfache) Atome Phosphorbromür-Ammoniak 10998,960 wägen, so verhalten sich diese zu der 4fachen Atomzahl des Phosphorstickstoffs = 100 : 13,57. Man sieht also, dafs bei der Zersetzung des Phosphorbromür-Ammoniaks durch erhöhte Temperatur ganz dieselben Erscheinungen statt finden, wie bei der des Phosphorchlorür-Ammoniaks.

Das zu diesen Versuchen nöthige Phosphorbromür verschaffte sich Hr. Rose auf eine ganz gefahrlose Weise dadurch, dafs er in ein weites verschliefsbares Gefäfs Brom brachte und in dasselbe in unten zugeschmolzenen Glasröhren eingeschlossene Phosphorstangen stellte, und das verschlossene Glas einige Zeit hinstellte, wo sich denn nach einigen Wochen die Dämpfe des Broms mit dem überschüssig vorhandenen Phosphor zu Phosphorbromür vereinigt hatten, welches durch wiederholte Destillationen von allem aufgelösten, Phosphor befreit werden konnte.

Nachtrag der Redaction.

Zu gleicher Zeit mit Hrn. Professor Rose habe ich mich gemeinschaftlich mit Professor Wöhler mit der Untersuchung der so merkwürdigen Verbindung beschäftigt, welche durch die Einwirkung des Ammoniakgases auf die Phosphorchloride gebildet wird; wir setzten aber diese Ar-

beit nicht fort, sobald wir die Nachricht erhielten, dafs Hr. Prof. Rose mit der Bekanntmachung seiner eignen Versuche beschäftigt sey; dieser Gegenstand konnte in keine würdigere Hände fallen. Ich will nun die Thatsachen, welche in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurden, mit einigen Bemerkungen begleiten, die dazu dienen sollen, das allgemeine Resultat, zu welchem Hr. Prof. Rose gelangt ist, noch näher festzustellen und die wenigen Punkte andeuten, in welchen unsere Versuche von den seinigen abweichen. Ich wiederhole es, dafs unsere Versuche einer unvollendeten Arbeit entnommen sind, und wenn sie auch weder auf Schärfe, noch auf Genauigkeit Anspruch machen, so verdienen sie doch, wie es scheint, als Thatsachen angeführt zu werden, welche bei späteren Arbeiten beitragen können, diesen Gegenstand ganz in's Klare zu bringen.

Wenn nach den Versuchen des Hrn. Prof. Rose Phosphorchlorid mit Ammoniak sich vereinigt, so entsteht, bei Vermeidung aller Erhitzung eine einfache Verbindung von beiden Substanzen, welche auf 1 At. Chlorür 5 At. Ammoniak enthält. Unsere Versuche haben uns ein anderes Resultat gegeben, denn wenn dieser Körper auch mit aller Vorsicht bereitet worden ist, so giebt er stets an kaltes Wasser oder an Weingeist eine grofse Portion Salmiak ab, und diese Salmiakbildung scheint uns zu beweisen, dafs in dem Augenblicke, wo Ammoniak und Phosphorchlorid zusammentreffen, eine gegenseitige Zersetzung vor sich geht Es ist freilich denkbar, dafs ein Theil von dem Produkt zersetzte Substanz enthält und ein andrer Theil nicht; was das letztere betrifft, so scheint diese Meinung durch die Einwirkung der Säuren auf den rohen weifsen Körper unterstützt zu werden. Befeuchtet man ihn nämlich schwach mit concentr. Chlorwasserstoffsäure, so entsteht bald eine sehr heftige Erhitzung, und die rückständige Masse löst sich nun bis auf einige Flocken Phosphor im Wasser auf. Man sollte darnach glauben, als ob die Säure der Verbindung das Am-

Digitized by Google

moniak wieder entzöge, und dafs das freiwerdende Phosphorchlorür, indem es sich auf Kosten der Elemente des Wassers zersetzt, die starke Wärmeentwicklung zuwege bringe. Reines Wasser zieht, ohne sich damit im geringsten zu erhitzen, lediglich Salmiak aus.

Wir haben ferner beim Glühen dieser Verbindung unter den Produkten, die sich hierbei bilden, nur eine sehr geringe Menge freies Wasserstoffgas bemerkt. Wir haben uns überzeugt, dafs wenn man Phosphorchlorür über festen Salmiak leitet, der bis nahe zum Verdampfen erhitzt worden war, dafs hier kein anderes Produkt als freie Chlorwasserstoffsäure auftritt. Es bleibt in diesem Fall Phosphorstickstoff in porosen leichten Stücken zurück, welche fleckenweise braun, röthlich und weifs gefärbt sind. Der Salmiak, von dem ein Theil an den kalten Stellen der Röhre sublimirt, war braun und hinterliefs bei der Auflösung ebenso gefärbte Flocken, sie entzünden sich an der Luft und verbrennen wie gewöhnlicher Phosphor; beim Erhitzen mit Salpetersäure verwandeln sie sich in Phosphorsäure. Es scheint uns darnach, als ob sich Phosphorchlorür und Ammoniak zu gleichen Atomen zerlegen, indem auf der einen Seite die Hälfte Phosphor, auf der andern Chlorwasserstoffsäure frei wird. Das Wasserstoffgas würde darnach von einer kleinen Quantität Wasser herkommen, welche während der Darstellung von dem Phosphorchlorid oder dem rohen weifsen Körper angezogen worden war.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des weifsen Körpers, so wie er in dem ebenbeschriebenen Versuch, oder beim Glühen des Chlorphosphorammoniaks zurückbleibt, haben uns unsere Versuche zu dem nämlichen Schlufs geführt; dieser Körper ist in der That ein Phosphorstickstoff, allein seine Zusammensetzung weicht ab, je nach dem Wege, auf dem er erhalten worden ist.

Wir haben uns vorzugsweise mit dem aus Phosphorchlorid und Ammoniak entstehenden Phosphorstickstoff be-

schäftigt. Wenn man festen Chlorphosphor mit trocknem Ammoniakgas sättigt, so löst kaltes Wasser aus der gebildeten weifsen trocknen Masse eine grofse Menge Salmiak auf; diefs scheint zu beweisen, dafs auch in dieser Verbindung bei Berührung dieser beiden Körper eine gegenseitige Zersetzung vor sich geht, insbesondere die Abkühlung die Menge des ausziehbaren Salmiaks nicht vermindert.

Das Wasser, womit der weifse Rückstand gewaschen wird, enthält neben Salmiak kein phosphorsaures Salz, woraus man wohl schliefsen kann, dafs aller Phosphor in dem unaufgelösten weifsen Rückstand enthalten seyn mufs.

Man kann übrigens das Auswaschen wochenlang fortsetzen, ohne dafs das Waschwasser aufhört, mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber zu geben. Der weifse unauflösliche Körper scheint eine chemische Verbindung von Phosphorstickstoff mit Salmiak zu seyn, welche durch das Waschen mit Wasser fortwährend zersetzt wird.

Schneller erlangt man die völlige Entfernung von Salmiak, wenn man ihn mit Aetzkali und zuletzt mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure mehrmals auskocht. Bei anhaltendem und langem Kochen mit Aetzkali entwikkelt sich fortwährend Ammoniak, ohne dafs das weifse Pulver sein Ansehen verändert. Es wurde von diesem mit Kali behandelten Körper eine Portion ausgewaschen, scharf getrocknet, und 0,738 Gran davon mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und etwas Salpeter verbrannt; die mit Salpetersäure neutralisirte Auflösung dieser Masse mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt gab 0,015 Chlorsilber, entsprechend 0,0037 Chlor oder 0,0005 pr. C. Dieser geringe Chlorgehalt beweist nur, wie schwer es ist, die letzten Spuren von Salmiak aus dieser Verbindung zu entfernen.

Durch anhaltende Behandlung mit Aetzkali von allem Salmiak gereinigt, ist dieser weifse Körper kein reiner Phosphorstickstoff, sondern er enthält eine gewisse Menge Wasser in chemischer Verbindung, welche ohnstreitig die Stelle

Digitized by Google

des vorher damit verbundenen Salmiaks vertritt, denn wenn man ihn in vollkommen trocknem Zustande erhitzt, so erhält man daraus eine Menge Ammoniakgas, ohne dafs sich sein Ansehen ändert. Mit metallischem Kupfer geglüht entwickelt er ebenfalls reichlich Ammoniak, es bleibt silberweifses Phosphorkupfer und eine rothe schmelzbare Substanz, wahrscheinlich phosphorsaures Kupferoxydul. Beim Glühen mit Kupferoxyd erhält man ferner eine beträchtliche Menge Wasser, und zwar 24,27 Theile für 100 Theile der verbrannten Substanz.

Es wurden ferner erhalten von 100 Theilen Substanz 92,47 Phosphorsäure entsprechend 40,68 Phosphor. Die Stickstoffbestimmung liefs sich nicht mit Genauigkeit ausführen, jederzeit erhielt man, der Bildung von salpetriger Säure wegen, bedeutend weniger, als man hätte erhalten müssen.

0,193 Grm. lieferten bei 0° u. 28″ B. 43,25 C. C. Stickgas entsprechend für 100 Th. 28,526 Stickstoff.

Wenn man dasjenige, was neben dem erhaltenen Phosphor und Wasser an 100 Theilen fehlt, für Stickstoff rechnet, so besteht der weifse Körper aus:

40,68	Phosphor
24,27	Wasser
35,05	Stickstoff
100,00	

Die angeführte Stickstoffbestimmung zeigt zum wenigsten, dafs die Menge des Stickstoffs in keinem Fall mehr beträgt, als 35 pr. C.

Für die theoretische Zusammensetzung erhält man nach diesen Zahlen folgende Formel:

1 At.	Phosphor	= 196,155	40,4
2 —	Stickstoff	= 177,036	36,5
1 —	Wasser	= 112,479	23,1
		485,670	100

Leitet man festen Chlorphosphor in Dampfgestalt über erhitzten Salmiak, so wird dieses Salz sogleich zerlegt, es bleibt ein blendend weifser, fester, feuerbeständiger Rückstand, den man als ziemlich reinen Phosphorstickstoff betrachten kann, in seinen chemischen Eigenschaften ist er identisch mit dem aus flüssigem Chlorphosphor erhaltenen Körper, dessen Beschreibung wir kaum etwas hinzufügen können. Wir bemerken aber, dafs es uns niemals gelungen ist, diese Substanz ganz frei von Chlor oder Wasserstoff darzustellen, selbst nach dem anhaltendsten Glühen in einem Strom trocknen kohlensauren Gas, fanden sich darin 1,5 bis 3 pr. C. Chlor; stets entwickelte auch dieser Körper mit Kupfer geglüht kleine Mengen von Ammoniak; dieser Gehalt an Salmiak ist aber, wie Hr. Prof. Rose geschlossen hat, durchaus unwesentlich zur Existenz des Phosphorstickstoffs, die Schwierigkeit, die letzten Portionen desselben zu entfernen, zeigt nun, dafs zwischen beiden eine ziemlich starke Verwandtschaft thätig ist, und dafs ein Theil des Salmiaks nicht als blofser Gemengtheil in dieser Verbindung betrachtet werden darf.

Aus dem geringen Salmiakgehalt erklärt sich auch, warum in unsern Analysen etwas weniger Phosphor erhalten wurde, als die Rechnung anzeigt. Wir mischten zur Bestimmung desselben den Phosphorstickstoff mit frischbereitetem Kupferoxyd, brachten das Gemenge in den Trockenapparat, den ich in dem 5ten Band dieser Annalen beschrieben habe, und erhitzten nach und nach jeden Theil der Röhre zum schwachen Glühen, während beständig getrocknetes Sauerstoffgas durch den Apparat geleitet wurde. Diejenige Quantität, um welche das bekannte Gewicht des Kupferoxyds nach dieser Verbrennung zugenommen hatte, konnte nichts andres seyn, als Phosphorsäure.

Wir erhielten auf diese Weise von 0,411 Phosphorstickstoff 0,475 Phosphorsäure, ferner gaben 0,423 Phosphorstickstoff 0,495 do do.

Digitized by Google

Die eine Analyse giebt für 100 Theile 51,0, die andere 50,52 Phosphor, was mit den Bestimmungen des Hrn. Prof. Rose nahe genug übereinstimmt. Bei dem Erhitzen eines Gemenges von Phosphorstickstoff mit bloſsem Kupferoxyd, zeigte sich jederzeit eine Feuererscheinung, eine Art sichtbarer Verbrennung mit Funkensprühen; in den obigen Versuchen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas war diese Erscheinung so lebhaft, daſs die ganze Masse in sichtbares Glühen kam, es entwickelten sich hierbei sehr deutliche Spuren von Wasser und salpetriger Säure, und mit letzterer entwichen weiſse Dämpfe von Chlorkupfer. An der Richtigkeit der Formel, welche Hr. Prof. Rose gegeben hat, läſst sich nach diesen Phosphorbestimmungen nicht zweifeln.

Wir haben ferner bemerkt, daſs beim Erhitzen des Phosphorstickstoffs mit rothem Quecksilberoxyd ebenfalls eine Feuererscheinung eintritt, die Masse schmilzt sogleich unter heftiger Entwicklung von Quecksilberdämpfen zu phosphorsaurem Oxyd oder Oxydul, welches bei weiterem Erhitzen reine Phosphorsäure hinterläſst. Mit chlorsaurem Kali geschmolzen entsteht eine Verpuffung unter Entwicklung von Chlorgas.

Bei der Entstehung des Phosphorstickstoffs aus Phosphorchlorid und Ammoniak entwickelt sich weder freies Stickgas, noch Wasserstoffgas, es muſs nothwendig hierbei ein neues Produkt entstehen, welches früheren Beobachtungen entgangen ist, ohne dieses würde diese Zersetzung ganz unerklärlich seyn, oder der sogenannte Phosphorstickstoff müſste Wasserstoff oder weniger Stickstoff enthalten, als die Formel $P + 2N$ anzeigt. Man kann es aber als bewiesen betrachten, daſs die beiden letzteren Voraussetzungen unrichtig sind. Ich habe erwähnt, daſs der durch Glühen erhaltene Phosphorstickstoff neben Wasserstoff zugleich Chlor enthält, man kann nicht daran zweifeln, das beide als Salmiak darin enthalten sind; die Verbrennung mit Kupferoxyd

gab auch stets so wechselnde Quantitäten Wasser, dafs man schon darnach den Schlufs, als enthalte der weifse Körper 1 Atom Wasserstoff, als unrichtig betrachten dürfte. Nach der Formel P + 2 N + H würden 100 Theile 1,5 Wasserstoff enthalten, diese Quantität ist aber niemals durch die Verbrennung erhalten worden.

Es entsteht aber in der That bei der gegenwärtigen Zersetzung von Phosphorchlorid mit Ammoniakgas neben Phosphorstickstoff ein neues Produkt von sehr merkwürdigen Eigenschaften. Man kann es bei Gegenwart von Wasser nur auf trocknem Wege erhalten.

Am bequemsten läfst es sich gewinnen, wenn man Phosphorchlorid mit gewöhnlichem ungetrocknetem Ammoniakgas sättigt, die entstandene weifse trockne Masse in einer Retorte mit Wasser übergiefst und nach angelegter Vorlage zum Kochen erhitzt. Mit den Wasserdämpfen, die hierbei übergehen, verflüchtigt sich der neue Körper in weifsen Dämpfen, welche die innere Oberfläche der Vorlage mit perlmutterglänzenden kleinen Krystallen bedecken; man sieht von Zeit zu Zeit durch Wechseln der Vorlage, ob noch von diesem Körper übergeht, man sammelt ihn zuletzt auf einem Filter, wäscht aus und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Um diesen Körper ganz rein zu haben, löst man ihn in Aether in der Wärme auf und läfst die Auflösung erkalten oder langsam an der Luft verdampfen.

Aus der ätherischen Lösung erhielt man ihn in grofsen regelmäfsigen durchsichtigen farblosen 6seitigen Stücken, von dem Glanz des gewöhnlichen Kamphers; er ist aber härter, als Kampher und läfst sich leicht pulverisiren. Er besitzt eine fettähnliche Beschaffenheit und wird von Wasser nicht benetzt.

Dieser Körper bildet sich ebenfalls, wenn man Dämpfe von frisch bereiteten Phosphorchlorid über festen, bis zum Verdampfen erhitzten Salmiak leitet. Zu diesem Zwecke bringt man festen Chlorphosphor auf den Boden einer 3

Digitized by Google

Fuſs langen und ½ Zoll weiten, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, legt sie horizontal in den langen Ofen von Eisenblech, den man zum Erhitzen der Verbrennungsröhren bei der organischen Analyse benutzt, und schiebt nun lange schmale Stücke von Salmiak hinein, so daſs die halbe Länge der Röhre, von dem Chlorphosphor an, damit angefüllt ist. Man erhitzt zuerst den Theil der Röhre, wo der Salmiak liegt, und läſst den Chlorphosphor durch Unterlegen von einigen glühenden Kohlen langsam darüber streichen. Der Chlorphosphor wird vollständig zersetzt, es entwickelt sich eine groſse Menge Chlorwasserstoffsäure, und der kalt gehaltene, aus dem Ofen hervorragende Theil der Röhre füllt sich mit einer weiſsen krystallinischen Masse, welche groſsentheils aus Salmiak besteht. Man schneidet diesen Theil der Röhre ab und spült sie mit Wasser aus; der Salmiak löst sich sogleich auf, während der neue Körper zurückbleibt. Dieser Körper schmilzt über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, bei einer höhern Temperatur geräth er in's Kochen und sublimirt ohne Veränderung; schwach erwärmt verbreitet er einen eigenthümlichen, durchaus nicht scharfen Geruch; im Aether und Weingeist ist er leicht auflöslich. Er zeichnet sich durch seine auſserordentliche Indifferenz aus, weder Aetzkalilauge, noch Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure haben auf ihn die geringste Wirkung; mit diesen Substanzen erhitzt schmilzt er, begiebt sich in klaren öligen Tropfen auf die Oberfläche und sublimirt davon ab. Leitet man seine Dämpfe über glühendes metallisches Eisen, so wird er hingegen völlig zersetzt, es entsteht eine schwarze krystallinische Masse, aus welcher Wasser Eisenchlorür auflöst, während schwarzes pulverförmiges Phosphoreisen zurückbleibt. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich keine Spur von Wasserstoffgas, auſser Stickgas wird keine gasförmige Verbindung frei.

Die Art seiner Entstehung aus Phosphorchlorid und Salmiak aus Verbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten,

zeigt schon, dafs letzterer zu seinen Bestandtheilen nicht gehört. Nach der erwähnten Zersetzung durch Eisen besteht er aus Chlor, Phosphor und Stickstoff. Um das Chlor zu bestimmen, wurden 0,3 Grm. in Dampfgestalt über glühenden feinen spiralförmig zusammengewickelten Eisendrath geleitet, wobei keine Spur unzersetzt durchging. Die Röhre wurde abgeschnitten und in sehr verdünnte Salpetersäure gelegt, in welcher sich der Drath langsam und ohne Gasentwickelung, mit Hinterlassung eines schwarzen Skelets von Phosphoreisen auflöste. Die Auflösung abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber gefüllt, lieferte 0,711 Chlorsilber, entsprechend einen Chlorgehalt von 58,3 pr. C.

Ferner lieferten 0,20 Grm. dieses Körpers mit Kupferoxyd, wie eine organishe Substanz verbrannt bei 0° u. 28'' B. — 17,2 C. C. Stickgas = 11,2 pr. C. Stickstoff; ein anderer Versuch gab 10,1, ein dritter 9,72 pr. C. Stickstoff. Das Stickgas roch stark nach salpetriger Säure und die Oberfläche des Quecksilbers war matt und angegriffen.

Wenn man nun das an 100 Fehlende als Phosphor annimmt, so besteht dieser Körper aus:

Chlor	58,3
Stickstoff (Mittel)	10,3
Phosphor . . .	31,4
	100

Berechnet man aus diesen Zahlen die theoretische Zusammensetzung, so ergiebt sich daraus folgende Formel:

			in 100
3 P	=	588,465	59,11
2 N	=	177,036	9,45
5 Cl	=	1106,625	31,44
		1872,126	

Diese Zusammensetzung erklärt nun die Bildung des Phosphorstickstoffs durch Phosphorchlorid und Ammoniak

vollkommen. Zieht man von 7 At. Phosphorchlorid und

10 At. Ammoniak	=	7 P	+	35 Cl	+	10 N	+	30 H
1 At. Chlorphosphorstickstoff ab	=	3 P	+	5 Cl	+	2 N		
		4 P	+	30 Cl	+	8 N	+	30 H

Ferner

4 At. Phosphorstickstoff	=	4 P	+			8 N		
				30 Cl	+			30 H

so bleiben 30 At. Chlorwasserstoff, welche mit 30 Ammoniak, Salmiak bilden.

Auf den Chlorgehalt paſst ferner die Formel P_2NCl_3, aber darnach, obgleich ich sie für wahrscheinlicher halte, als die andere, würde dieser Körper nur 7,76 pr. C. Stickstoff enthalten, was von der gefundenen Quantität sehr abweicht. Beide Formeln erklären die Entstehung des Phosphorstickstoffs genügend, es muſs aber andern Chemikern überlassen bleiben, zu entscheiden, welche von beiden die richtige ist.

Sättigt man Arsenikchlorür mit Ammoniakgas, so erhält man eine Doppelverbindung in Gestalt eines weiſsen trocknen Pulvers, ihr chemisches Verhalten unterscheidet sie wesentlich von der entsprechenden Phosphorverbindung.

Im Wasser löst sie sich nach und nach völlig auf.

Beim Erkalten der heiſsen gesättigten Auflösung erhält man weiſse salzartige Rinden, welche sorgfältig ausgewaschen, Arsenik, Chlor und Ammoniak enthalten.

Kocht man die Arsenikverbindung mit Alcohol aus, so setzen sich aus der Auflösung klare durchsichtige Würfel ab, welche sich ganz wie die nicht mit Alcohol behandelte Substanz verhalten; sie enthalten Arsenik, Chlor und Ammoniak, scheinen sich aber von jener durch eine gröſsere Auflöslichkeit in kaltem Wasser zu unterscheiden.

Digitized by Google

Uebergiefst man die Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, so wird Chlorwasserstoffsäure entwickelt, und man sieht in der Masse schwere ölartige Tropfen zu Boden sinken, die nichts anders sind, als wie Arsenikchlorür. Die Schwefelsäure enthielt hier also lediglich das Ammoniak.

Wir haben versucht, das der Arsenikſäure entsprechende Chlorid darzustellen, um sein Verhalten gegen Ammoniak zu prüfen; allein dieses Chlorid existirt nicht, wenigstens erhält man es nicht, wenn man ein Gemenge von saurem arsenikſaurem Kali und Chlornatrium mit einem grofsen Ueberschufs von Vitriolöl erwärmt; es entwickelt sich eine Menge Chlorgas und es destillirt Arsenikchlorür über, und zwar geschieht diefs schon in dem Augenblick, wo man das Vitriolöl zu dem Salzgemenge bringt; man kann wohl daraus schliefsen, dafs die Verwandtschaft des Chlorürs zum Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur aufhört.

J. L.

Ueber die Darstellung und Prüfung des officinellen Zinkoxyds,

nebst

analytischen Untersuchungen über die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds

von

Dr. *H. Wackenroder*,

Professor in Jena.

(Fortsetzung der Bd. X. H. 1. S. 85. abgebrochenen Abhandlung.)

§. 3. Analytische Untersuchungen über das kohlensaure Zinkoxyd.

Die angestellten Versuche zur Ausmittelung einer zuverlässigen Methode, ein vollkommen reines Zinkoxyd von lockerem Aggregatzustande auf nassem Wege darzustellen, führten natürlich auch zur genaueren Untersuchung der Niederschläge durch die kohlensauren Alkalien. Die Ungleichheit des Aggregatzustandes des in der Wärme und in der Kälte gefällten kohlensauren Zinkoxyds, sowohl im frisch gefällten, als auch im getrockneten Zustande, mochte wohl die Vermuthung rechtfertigen, dafs der Gehalt an Kohlensäure in beiden Niederschlägen verschieden sey. Und unterstützt konnte sie noch werden durch das analoge Verhalten der, dem Zinkoxyde in mancher Hinsicht ähnlichen Talkerde. Grofse Wahrscheinlichkeit der Bildung von mehr als einem kohlensauren Zinkoxyde verlieh selbst der Umstand, dafs das Zinkoxyd aus sehr verdünnten sauren Auflösungen durch zweifach kohlensaures Kali oder Natron wenig oder gar nicht gefällt wird, wie ich dieses auch in meinen »chemischen Tabellen 2. Aufl.« ausdrücklich bemerkt habe. Gleichwohl zeigten die ersten Analysen der getrockneten Niederschläge diesen Unterschied in dem Gehalte an Kohlensäure nicht, und die An-

Digitized by Google

gabe von Berzelius (Lehrbuch d. Ch. 1826. II. 2. p. 799), dafs durch Niederschlagen des Zinkoxyds mit kohlensaurem Alkali, selbst in der Kälte kein neutrales Salz erhalten werden könne, machte es daher auch glaublich, dafs die Verschiedenheit der Niederschläge nicht in dem Gehalte an Kohlensäure liege. Ich möchte daher wohl die Richtigkeit der Behauptung Schindler's, dafs dreiachtel kohlensaures Zinkoxyd aus neutralen Zinkauflösungen durch wenig überschüssiges kohlensaures Natron in der Siedhitze, dagegen neutrales, d. h. einfach kohlensaures Zinkoxyd beim Vermischen von neutralen Zinksalzen mit zweifach kohlensauren Alkalien, und halb kohlensaures Zinkoxyd bei Zersetzung eines neutralen Zinksalzes mit anderthalb kohlensaurem Kali entstehe, nicht ohne gegründete Ursache bezweifeln. Auch widerlegt Berzelius diese Meinung von Schindler neuerdings (Jahresbericht. XII. p. 149). Unter diesen Umständen schien es durchaus nöthig zur Gewinnung eigner Ueberzeugung, fast sämmtliche Niederschläge, welche sich bei unseren Versuchen darboten und die eine Verschiedenheit in der Mischung erwarten liefsen, aufs genaueste zu analysiren. Ob Zweifel dabei übrig geblieben sind, mag durch die Versuche selbst beantwortet werden.

Berzelius hält den Niederschlag, den eine Zinkauflösung mit kohlensaurem Alkali hervorbringt, für eine Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyde mit Zinkoxydhydrat, bestehend in 100 Theilen (Gmelin's Handbuch d. Ch. 3. Aufl. I. 2. p. 1019) aus:

		Im hypothetisch wasserleeren Zustande.
Zinkoxyd	73,15	83,25
Kohlensäure	14,72	16,75
Wasser	12,13	
	100,00	100,00

Diese Mischung entspricht der Formel $ZnO + \frac{3}{8} CO^2 + \frac{3}{4} HO$. Wird hiernach die Mischung berechnet (wobei

ich meinen Annahmen der M. G. folge; siehe: Synoptische Tabellen über die Verbindungen der ersten Ordnung. Jena 1830), so erhält man folgende procentische Zahlenwerthe:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	72,81	82,90
Kohlensäure	14,99	17,10
Wasser	12,20	100,00
	100,00	

Nach Smithson (Gmelin a. a. O.) besteht dagegen das natürlich vorkommende kohlensaure Zinkoxyd in 100 Theilen aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	71,4	84,1
Kohlensäure	13,5	15,9
Wasser	15,1	100,0
	100,0	

Diese Mischung wird fast ganz genau durch die Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + HO$ ausgedrückt, da sich für 100 Theile des natürlichen kohlensauren Zinkoxyds folgende Zusammensetzung darnach berechnen läfst:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	71,092	84,522
Kohlensäure	13,018	15,478
Wasser	15,890	100,000
	100,000	

Zwar glaubt Berthier (Leonhard's Handbuch der Oryktognosie 2. Aufl. p. 159), dafs Smithson den Wassergehalt in der *Zinkblüthe* von Bleiberg um wenigstens 5 Proc. zu niedrig angegeben habe, was aber durch keine, mir bekannten, Versuche bestätigt ist. Hingegen fand Smithson den *Galmei* oder Zinkspath von Derbyshire aus 65,20 Th. Zinkoxyd und 34,80 Th. Kohlensäure zusammengesetzt (Walchner's Handbuch der Mineralogie. Abth. I. p. 417), welche

Digitized by Google

Angabe mit der Formel $ZnO + CO^2$ gut übereinstimmt. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dafs keiner der analysirten Niederschläge von der Zusammensetzung des Galmeis ist, während sämmtliche an der Luft getrockneten Niederschläge ganz die quantitative Mischung der Zinkblüthe, eines offenbar unter Einfluſs von Wasser erzeugten Minerals secundärer Bildung, besitzen.

Der Widerspruch meiner Resultate gegen die gewöhnliche Annahme verpflichtet mich zur Angabe des Weges, auf welchem ich zu denselben gelangte; denn bei dem wandelbaren Verhältnisse des Wassers in dem kohlensauren Zinkoxyde können auch geringe Unterschiede in der Menge der Kohlensäure leicht übersehen werden.

Die Niederschläge des kohlensauren Zinkoxyds wurden meistentheils, zur Erreichung eines gleichmäfsigen Grades der Trockenheit, bei einer, 100° C. nicht übersteigenden, Temperatur ausgetrocknet, und während des Erkaltens gewogen, da das kohlensaure Zinkoxydhydrat sehr leicht Wasser aus der Luft aufnimmt, wogegen das geglühte Oxyd auch bei Tage langer Berührung mit der Luft weder Wasser, noch Kohlensäure anzieht. Die Menge des Oxyds wurde durch Glühen der Niederschläge bestimmt. Auf einen Rückhalt an Kohlensäure wurde das geglühete Oxyd geprüft durch Hineinbringen in Salzsäure über Quecksilber. Während der Auflösung des Oxyds durch die Säure entwickelten sich jedesmal sehr feine Luftbläschen in sehr geringer Menge. Dieses Gas, das schon gröfstentheils durch Wasser aus dem Oxyde ausgetrieben wird, und auch beim Auflösen des Oxyds in jeder Säure erscheint, ist keine Kohlensäure, da es von Ammoniak nicht absorbirt wird, sondern nur atmosphärische Luft, welche dem feinzertheilten Oxyde adhärirt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurden abgewogene Mengen der Niederschläge, theils in getrocknetem, theils in frisch gefälltem und noch nassem Zustande, eingewickelt in feines Josephpapier, in eine Mefsröhre gebracht, welche eine

angemessene Menge von Salzsäure enthielt, und mit Quecksilber abgesperrt war. Nach Herstellung des Gleichgewichts der Temperatur konnte das Gasvolumen gemessen werden ohne Besorgniſs, daſs die salzsaure Auflösung eine namhafte Menge von Kohlensäure zurückhielt; denn mehrere Berechnungen, bald und längere Zeit nach geschehener Auflösung vorgenommen, gaben dieselben Resultate. Die Höhe der Flüssigkeitssäule konnte, da das specifische Gewicht derselben bei allen Versuchen nahe dasselbe blieb, durch eine Rechnung auf Quecksilberhöhe reducirt werden. Somit ward der wahre Luftdruck aus dem beobachteten Barometerstande gefunden. Die Tension des Wasserdampfes ergab sich aus dem beobachteten Thermometerstande nach der Tabelle von Dalton (Neumann's Lehrbuch der Physik; Berzelius Lehrbuch 3. Aufl. Bd. I. p. 375). Der Normaldruck wurde zu $0^m,76$ oder $337'''$ Par. angenommen. Die Correction des Gasvolumens geschah nach der Formel (in welcher V = Gasvolumen; B = Barometerstand; E = Tension des Wasserdampfes; N = Normaldruck; n = Temperaturgrade der 100theiligen Scale; o = corrigirtes Gasvolumen bedeuten)

$$o = V \cdot \frac{1}{1 + (0{,}00375 \cdot n)} \cdot \frac{B}{N} \cdot \frac{B-E}{B} = \frac{V \cdot (B-E)}{[1 + (0{,}00375 \cdot n)] \cdot N}$$

Aus dem corrigirten Gasvolumen ergab sich nach der Annahme, das 1000 C. C. Kohlensäure 1,9805 Grm. wiegen, die Menge der Kohlensäure in Gewichtstheilen.

Nach Abzug der Kohlensäure von dem Glühungsverluste der Niederschläge muſste also der Rest in verflüchtigtem Wasser bestehen.

Die Menge des Zinkoxyds konnte aber nicht völlig genau gefunden werden nach dem Rückstande, den die Niederschläge beim Glühen hinterlieſsen, da dem Oxyde noch geringe Menge von Säuren oder Alkali beigemischt waren. Diese wurden nun in einigen Fällen bestimmt, und zwar in dem geglüheten Oxyde selbst, und dann von der Gewichtsmenge desselben abgezogen.

Digitized by Google

1. Kohlensaures Zinkoxyd,

aus schwefelsaurem Zinkoxyde mit einem mäfsigen Ueberschusse von kohlensaurem Natron in der Wärme gefällt.

Von dem ausgetrockneten Niederschlage wurden 0,542 Grm. geglühet. Der Gewichtsverlust betrug 0,145 Grm. oder 26,753 Procent. Ein zweiter Versuch gab 25,969 Procent Glühungsverlust.

Beim Auflösen von 0,250 Grm. desselben Niederschlags in Salzsäure über Quecksilber entwickelten sich 16,0790 C. C. Kohlensäure. Da diese nun 0,03184 Grm. Kohlensäure gleich sind, so bestehen 100 Th. dieses kohlensauren Zinkoxyds aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	73,247	85,188
Kohlensäure	12,736	14,812
Wasser	14,017	100,000
	100,000	

Dieses Resultat der Zerlegung des kohlensauren Zinkoxyds bietet eine bisher unbekannte Zusammensetzung desselben dar, welche durch die Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + \frac{3}{4} HO$ ausgedrückt wird. Die hiernach berechnete Mischung des kohlensauren Zinkoxyds in 100 Theilen ist aber:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	74,033	84,522
Kohlensäure	13,557	15,478
Wasser	12,410	100,000
	100,000	

Die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate ist zu gering, um davon einen Zweifel an der Richtigkeit der theoretischen Bestimmung hernehmen zu können. Auch betrifft dieselbe vornämlich nur den Wassergehalt, der, wie oben schon bemerkt wurde, gar leicht eine Ungleichheit zuläfst. Beachtet man dagegen die hypothetisch wasserleere Verbindung, so beträgt die Abweichung nur 0,666 Procent. Da, wie oben angeführt worden, das in der

Digitized by Google

Wärme gefällte kohlensaure Zinkoxyd ungeachtet eines sehr sorgfältigen Auswaschens nicht vollkommen von allem Rückhalte an Schwefelsäure und Natron befreiet werden kann: so bestätigt der erhaltene Ueberschufs von Zinkoxyd vielmehr die Richtigkeit der Analyse.

Um dieses näher zu ermitteln, wurde die Schwefelsäure aus einer Auflösung von 1,506 Grm. des geglüheten Oxyds in Salzsäure mittelst Chlorbaryum gefällt. Der entstandene schwefelsaure Baryt wurde auf ein doppeltes Filter gebracht. Durch Einäscherung des äufseren und des inneren Filters konnte nun genau die Menge des schwefelsauren Baryts gefunden werden, gesetzt auch, dafs selbst bei längerem Auswaschen des Papiers eine kleine Menge von Chlorbaryum von demselben zurückgehalten seyn sollte. Der an der Luft erhitzte schwefelsaure Baryt betrug 0,017 Grm. oder 1,129 Procent. Diese entsprechen aber 0,388 Proc. Schwefelsäure, welche also von dem geglüheten Oxyde abzuziehen sind. Setzt man nun voraus, dafs die Analyse des kohlensauren Zinkoxyds völlig genau war, so mufste die Menge des Natrons durch Rechnung sich ergeben, und die Zusammensetzung des kohlensauren Zinkoxyds seyn:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	72,675	84,522
Kohlensäure	12,736	14,812
Schwefelsäure	0,284	0,331
Natron	0,288	0,335
Wasser	14,017	100,000
	100,000	

Wenn in der Verbindung die Schwefelsäure und das Natron die Kohlensäure vertreten, so ergibt sich eine ganz genaue Uebereinstimmung zwischen dem Resultate und der aufgestellten Formel. Zugleich gibt diese Analyse den Beweis ab, dafs das Natron in dem kohlensauren Zinkoxyde nicht mit Kohlensäure verbunden ist, weil im entgegengesetzten Falle

eine gröfsere Menge von Kohlensäure hätte gefunden werden müssen.

2. Kohlensaures Zinkoxyd,

aus schwefelsaurem Zinkoxyde durch eine genau ausreichende Menge von kohlensaurem Natron in der Kälte gefällt.

Das in der Wärme ausgetrocknete basische Salz gab in einem Versuche, zu welchem 1,322 Grm. genommen wurden, einen Glühungsverlust von 0,352 Grm. oder 26,626 Proc., und in einem zweiten, der mit 0,673 Grm. des Niederschlags angestellt wurde, einen Glühungsverlust von 0,182 Grm. oder 27,043 Proc. Ferner entwickelten 0,309 Grm. desselben 19,9131 C. C oder 0,03924 Grm. Kohlensäure. Hieraus ergibt sich die Mischung dieses Niederschlags im getrockneten Zustande, auf 100 Theile berechnet, zu:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	73,374	85,246
Kohlensäure	12,699	14,754
Wasser	13,927	100,000
	100,000	

Aus der fast ganz genauen Uebereinstimmung dieses Resultats mit dem vorhergehenden geht hervor, dafs das in der Wärme und in der Kälte aus schwefelsaurem Zinkoxyde durch kohlensaures Natron gefällte kohlensaure Zinkoxyd, nachdem es ausgetrocknet worden, eine vollkommen gleiche Zusammensetzung hat. Auch wird dadurch die gewöhnliche Meinung, dafs das in der Kälte gefällte kohlensaure Zinkoxyd, im Vergleich zu dem in der Wärme gefällten, basisches schwefelsaures Zinkoxyd beigemengt enthalte (Gmelin's Handbuch I. 2. S. 1019) völlig widerlegt, vorausgesetzt, dafs kein Ueberschufs des kohlensauren Natrons bei der Fällung in der Kälte angewendet werde. Jedoch könnte wohl der geringe Rückhalt an Schwefelsäure in diesem Oxyde (oben S. 157) immer noch die Annahme von einer beachtenswerthen Menge

Digitized by Google

von basischem Salze in demselben rechtfertigen. Deshalb wurden 0,970 Grm. des mäfsig stark geglüheten Oxyds in Salzsäure aufgelöst, und aus der Auflösung 0,0195 Grm. schwefelsaurer Baryt durch Chlorbaryum gefällt. Demnach enthielten 100 Theile des geglüheten Oxyds nur 0,690 Th. Schwefelsäure, und 100 Theile des getrockneten kohlensauren Salzes 0,506 Th. Schwefelsäure, eine etwa noch einmal so grofse Menge, als das in der Wärme gefällte kohlensaure Zinkoxyd, dagegen aber kein Natron. Wird hiernach nun die Mischung des kohlensauren Zinkoxyds berechnet, so zeigen sich 100 Theile desselben zusammengesetzt aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	72,868	84,658
Kohlensäure	12,699	14,754
Schwefelsäure	0,506	0,588
Wasser	13,927	100,000
	100,000	

Wenn nun die gefundene Menge von Schwefelsäure zu gering war, um als beachtenswerthe Verunreinigung des Oxyds zu gelten, da in einem Scrupel desselben nur $^{14}/_{100}$ Gran Schwefelsäure enthalten sind: so kann man doch nicht geradezu behaupten, dafs nicht in gewissen Fällen die arzneilichen Kräfte des Zinkoxyds dadurch modificirt werden könnten. Dieser Rückhalt an Schwefelsäure mufs übrigens, da er nicht durch Auswaschen des Niederschlags entfernt werden kann, allerdings an Zinkoxyd zu einem basischen Salze verbunden seyn. Es ist auffallend, dafs gerade so viel Kohlensäure mehr, als Schwefelsäure gefunden wurde, in dem Niederschlage hätte vorhanden seyn müssen, um denselben im wasserleeren Zustande genau durch die Formel $ZnO + {}^1/_3\ CO^2$ auszudrücken. Demnach scheint die Schwefelsäure die Stelle der Kohlensäure in der Verbindung zu ersetzen. Auch Berzelius (Jahresbericht XII. 490) fand nur einen geringen Rückhalt an Schwefelsäure in dem durch zweifach kohlensaures

Alkali aus schwefelsaurem Zinkoxyde gefällten kohlensauren Zinkoxyde. Und unser Niederschlag war im Grunde kein anderer.

3. Kohlensaures Zinkoxyd,

aus salpetersaurem Zinkoxyde durch eine genau ausreichende Menge von kohlensaurem Natron in der Kälte gefällt.

Von diesem Niederschlage ist oben (Bd. X. S. 85) bemerkt worden, dafs derselbe keinen Rückhalt von irgend einer Säure, sondern nur eine ganz unbedeutende Menge von Alkali enthalte, indem das daraus gewonnene Zinkoxyd nur eine schwache alkalische Reaction zeigte. Dem entsprechend mufste auch die Mischung desselben gefunden werden.

0,874 Grm. des gut ausgetrockneten Niederschlages verloren durch Glühen 0,233 Grm. oder 26,659 Proc. am Gewicht; und 0,306 Grm. desselben entwickelten mit Salzsäure 19,61613 C. C. oder 0,038849 Grm. Kohlensäure. Mithin bestehen 100 Theile des getrockneten Niederschlages aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	73,341	85,244
Kohlensäure	12,696	14,756
Wasser	13,963	100,000
	100,000	

Da das hypothetisch trockene kohlensaure Salz nach der Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2$ nur 84,522 Proc. Zinkoxyd hätte enthalten müssen, so ist die Differenz von 0,722 Proc. nur auf den Rückhalt von Natron zu setzen, angenommen, dafs die Analyse die äufserste Grenze der Genauigkeit erreichte, was natürlich immer nur in Relation zu den übrigen Analysen gelten kann.

4. Kohlensaures Zinkoxyd,

aus schwefelsaurem Zinkoxyde durch eine genau ausreichende Menge von kohlensaurem Ammoniak in der Kälte gefällt.

Oben (Bd. X. S. 84) habe ich angeführt, dafs dieser Niederschlag sich besonders auszeichne durch sein Volumen und

seine krystallinische Beschaffenheit in frischgefälltem Zustande, und dafs derselbe nicht allein nach dem Trocknen sehr locker und leicht sey, sondern auch nach dem Glühen ein sehr lockeres Oxyd hinterlasse. Deshalb konnte wohl ein gröfserer Gehalt an Kohlensäure darin vorhanden seyn, den man als Grund jener Eigenthümlichkeiten betrachten mochte. Die Analyse des getrockneten Niederschlages widerlegte jedoch diese Vermuthung ganz entschieden.

Der erste Glühungsversuch des getrockneten Niederschlages, angestellt mit 0,549 Grm. desselben, gab 26,594 Proc. Glühungsverlust; ein zweiter, mit 0,775 Grm. angestellter Versuch 26,451 Proc. Aus 0,278 Grm. des gleichgut ausgetrockneten Niederschlages entwickelten sich durch Salzsäure 17,9754 C. C. oder 0,03560 Grm. Kohlensäure. Die Berechnung der Zusammensetzung dieses kohlensauren Zinkoxyds auf 100 Theile bietet folgende Verhältnisse dar:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	73,406	85,147
Kohlensäure	12,805	14,853
Wasser	13,789	100,000
	100,000	

Dieses Resultat stimmt also ebenfalls mit der Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + \frac{3}{4} HO$ sehr nahe überein, und nur in Ansehung des Wassers findet eine kleine Differenz Statt.

Der Unterschied von 0,625 Proc. bei dem hypothetisch trockenen kohlensauren Zinkoxyde konnte von dem Rückhalte von Schwefelsäure herrühren, der sich auch in diesem kohlensauren Zinkoxyde, wie oben bemerkt wurde, befindet. Die Menge der Schwefelsäure war hier aber, schon der Reaction des Chlorbaryums gegen die Auflösung des Zinkoxyds gemäfs, so gering, dafs aus 0,775 Grm. des geglüheten Oxyds nur 0,0055 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten wurden, welche 0,243 Proc. Schwefelsäure in dem geglüheten Oxyde anzeigen.

Also würde dieses getrocknete kohlensaure Zinkoxyd in 100 Theilen enthalten:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	73,228	84,940
Kohlensäure	12,805	14,853
Schwefelsäure	0,178	0,207
Wasser	13,789	100,000
	100,000	

Demnach bleibt eine Abweichung von 0,318 Proc. zwischen dem gefundenen und berechneten Resultate für das hypothetisch trockene kohlensaure Zinkoxyd, welche als Observationsfehler angesehen werden kann.

Uebrigens geht auch aus dieser Analyse hervor, dafs die Menge der zurückgehaltenen Schwefelsäure wirklich so unbedeutend ist, dafs sie nicht mehr in Betracht kommt. Die Lockerheit des Oxyds macht es bei der Leichtigkeit der Gewinnung einer reinen Zinkvitriollösung auch wünschenswerth, dafs man wenigstens aus diesem Niederschlage künftig das Zinkoxyd bereite, wenn man anders nicht das kohlensaure Zinkoxyd aus Chlorzink vorziehen will.

5. Kohlensaures Zinkoxyd in frischgefälltem Zustande.

Aus den angeführten Analysen liefs sich also mit Zuverlässigkeit folgern, dafs aus allen Zinksolutionen stets ein und dasselbe kohlensaure Zinkoxyd erhalten werde, mag die Fällung mit kohlensaurem Natron, oder mit kohlensaurem Ammoniak, mit überschüssigem Alkali in der Wärme, oder mit einer genau ausreichenden Menge desselben in der Kälte geschehen. Nur in Ansehung der Reinheit des Niederschlages von Alkali oder Säure fand ein Unterschied Statt. Also war die Verschiedenheit zwischen dem in der Wärme und Kälte frisch gefällten kohlensauren Zinkoxyde, die nicht zu verkennen ist, entweder nur von einem verschiedenen Gehalte an Wasser, oder auch zugleich von einem gröfseren Gehalte

an Kohlensäure, die aber beim Trocknen des Niederschlages zugleich mit dem Wasser sich verflüchtigte, abzuleiten. Obgleich nun diese Vermuthung sehr viel Unwahrscheinliches hatte, auch der gewöhnlichen Ansicht von der grofsen Neigung des Zinkoxyds, Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen, nicht entsprach: so war doch nur durch directe Versuche hier eine Entscheidung zu erreichen.

Der Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak aus Chlorzink ist vornämlich durch seine krystallinische Beschaffenheit und durch sein Volumen ausgezeichnet. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser und Auspressen mit der Hand nimmt derselbe an Volumen etwas ab. Ganz ähnlich verhält sich der Niederschlag aus schwefelsaurem Zinkoxyde, so wie auch das durch kohlensaures Natron in der Kälte genau gefällte kohlensaure Zinkoxyd, jedoch wird letzteres merklich fester und compakter durch das Auswaschen, besonders bei starkem Auspressen desselben und in dem Falle, dafs die Flüssigkeit nicht genau neutralisirt worden war.

Diese sämmtlichen Niederschläge werden, wenn man sie unter einer Glasglocke aufbewahrt, nach ein oder ein Paar Tagen weich und breiartig, und aufs neue läfst sich eine gute Portion Wasser aus den Niederschlägen ausdrücken. Diese Eigenthümlichkeit zeigt das durch kohlensaures Natron in der Kälte gefällte kohlensaure Zinkoxyd nur dann, wenn bei der Fällung auf die Bildung von zweifach kohlensaurem Natron in der Flüssigkeit genau geachtet wird. Diese Niederschläge werden auch beim Trocknen an der Luft etwas weich, ohne dafs sie sich verdichten, wenn man sie nicht aufs neue auspreſst. Stellt man sie in eine mäfsige Wärme, so zerfliefsen sie und schäumen etwas.

Dieses sonderbare Verhalten des in der Kälte, und also eigentlich mit zweifach kohlensaurem Alkali gefällten kohlensauren Zinkoxyds konnte auf die Weise erklärt werden, dafs dasselbe mehr als $\frac{1}{3}$ M. G. CO^2 und zugleich ein gröfseres Verhältnifs von Wasser enthalte, und dafs beim Entweichen

des Ueberschusses der Kohlensäure das überschüssige Wasser ein Erweichen der vorher bröcklichen und krümlichen Masse bewirke. Diese Annahme wurde durch folgende Versuche bestätigt.

a. Kohlensaures Zinkoxyd, aus Chlorzink durch eine genau ausreichende Menge von kohlensaurem Ammoniak in der Kälte gefällt, und vor der Analyse nicht getrocknet.

Das kohlensaure Zinkoxydhydrat war auf dem Seihetuche fünfmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und jedesmal mäfsig stark ausgepreſst worden. Gleich nach der Darstellung wurde eine abgewogene Menge desselben geglüht, und dadurch gefunden, dafs in 100 Theilen nur 13,195 Theile Zinkoxyd enthalten waren. Nachdem das hydratische Zinkoxydsalz 24 Stunden lang unter einer Glasglocke gelegen, und sich schon ein wenig erweicht hatte, lieferte es durch Glühen etwas mehr Zinkoxyd, nämlich 13,574 Proc. Salzsäure entwickelte daraus 3,156 Proc. Kohlensäure, wornach also die procentische Zusammensetzung desselben ist:

		In hypothetisch wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	13,574	81,570
Kohlensäure	3,067	18,430
Wasser	83,359	100,000
	100,000	

Diese Mischung gibt nicht ganz das Verhältnifs von $2\,ZnO + CO^2$, sondern $2{,}43\,ZnO + CO^2$. Da die Bestimmung der Kohlensäure erst 24 Stunden nach der Darstellung vorgenommen werden konnte, und, zufolge der obigen beiden Glühungsversuche, hier auch schon eine geringe Differenz in den flüchtigen Bestandtheilen Statt fand: so war eine bereits eingetretene Verflüchtigung von Kohlensäure zu vermuthen. Dieses wurde auch dadurch bestätigt, dafs der nach Verlauf von 36 Stunden zerlegte, und vorher durch neues Auspressen von seinem ausgeschiedenen Wasser befreiete

feuchte Niederschlag ganz wieder in drittel kohlensaures Zinkoxyd übergegangen war. Derselbe zeigte sich nämlich nunmehr in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	17,124	84,343
Kohlensäure	3,179	15,657
Wasser	79,697	100,000
	100,000	

Bei dieser Gelegenheit wurde denn auch versucht, den geringfügigen Rückhalt von Chlor in dem, durch Glühen dieses Niederschlages erhaltenen, Oxyde zu bestimmen durch Fällung des Chlors mittelst salpetersauren Silberoxyds aus der, mit verdünnter Salpetersäure bereiteten Auflösung des Oxyds. Der Rückhalt von Chlor betrug nur 0,111 Proc. des geglüheten Oxyds, und mithin besteht dieses hypothetisch trockene drittel kohlensaure Zinkoxyd aus:

Zinkoxyd	84,249
Kohlensäure	15,657
Chlor	0,094
	100,000

b. Kohlensaures Zinkoxyd, aus schwefelsaurem Zinkoxyde durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte gefällt, und vor der Analyse nicht getrocknet.

Das ganz frische Hydrat hinterliefs beim Glühen 13,726 Proc. Zinkoxyd, und Salzsäure entwickelte aus 0,648 Grm. desselben 11,754 C. C. oder 0,02327 Grm. Kohlensäure. Hiernach bestanden 100 Theile desselben aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	13,726	79,332
Kohlensäure	3,576	20,668
Wasser	82,698	100,000
	100,000	

Wenn nun nach der obigen Bestimmung des Rückhaltes von Schwefelsäure in diesem Niederschlage die entsprechende

Digitized by

Menge dieser Säure von dem Oxyde abgezogen wird, so ergibt sich die procentische Zusammensetzung des hypothetisch trockenen Salzes zu:

Zinkoxyd	79,139
Kohlensäure	20,668
Schwefelsäure	0,193
	100,000

Diese Zusammensetzung wird aber bis auf ein Minus von 0,545 des ½ M. G. der Kohlensäure durch die Formel $ZnO + \frac{1}{2} CO^2$ ausgedrückt.

Eine zweite Analyse desselben frisch gefällten Niederschlages gab ein klein wenig mehr als ½ CO^2 auf 1 ZnO, wobei jedoch ein gleichzeitig angestellter Glühungsversuch unterlassen worden ist.

c. Kohlensaures Zinkoxyd, aus schwefelsaurem Zinkoxyde durch eine genau ausreichende Menge von kohlensaurem Natron in der Kälte gefällt, und vor der Analyse nicht getrocknet.

Dieser Niederschlag wurde mit der Vorsicht dargestellt, dafs in der Flüssigkeit zweifach kohlensaures Natron gebildet, und demnach das benetzte Curcumapapier beim Trocknen deutlich gebräunt wurde. Gleich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und nach dem Auspressen hinterliefsen 1,836 Grm. desselben beim Glühen 0,298 Grm. Zinkoxyd, und 0,510 Grm. entwickelten mit Salzsäure über Quecksilber 11,825 C. C. oder 0,02341 Grm. Kohlensäure. Mithin bestanden 100 Theile dieses ganz frischen hydratischen Niederschlages aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	16,230	78,255
Kohlensäure	4,510	21,745
Wasser	79,260	100,000
	100,000	

Wird nun nach der obigen Angabe über den Rückhalt

Digitized by Google

von Schwefelsäure in diesem basischen Salze die Mischung des hypothetisch wasserleeren Salzes corrigirt, so erhält man:

Zinkoxyd	77,715
Kohlensäure	21,745
Schwefelsäure	0,540
	100,000

Diese Mischung stimmt aber fast ganz genau mit der Formel $ZnO + \frac{1}{2} CO^2$ überein, indem die Analyse nur einen Ueberschufs von 0,413 Theilen des ganzen M. G. der Kohlensäure, also hier nur 0,2065 Theile darbietet.

In anscheinendem Widerspruche mit diesen Resultaten stand das Ergebnifs der Analyse mit dem Niederschlage, der aus salpetersaurem Zinkoxyde durch kohlensaures Natron in der Kälte gefällt worden; denn dieser, ganz nach der angegebenen Weise analysirt, zeigte sich zusammengesetzt aus:

		In wasserleerem Zustande.
Zinkoxyd	16,169	85,180
Kohlensäure	2,813	14,820
Wasser	81,018	100,000
	100,000	

und war demnach nichts anderes, als drittel kohlensaures Zinkoxyd. Allein der Niederschlag hatte bereits 24 Stunden lang an trockener Luft gelegen, und verhielt sich also gerade so, wie das durch kohlensaures Ammoniak gefällte feuchte kohlensaure Zinkoxyd, welches schon nach 36 Stunden einen Theil seiner Kohlensäure verloren hatte.

Zufolge dieser Untersuchungen kann man mit Zuverlässigkeit annehmen, dafs beim Fällen des Zinkoxyds mit kohlensauren Alkalien in der Kälte, wenn mit Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali in der Flüssigkeit die Entstehung von zweifach kohlensaurem Alkali bewirkt wird, stets *halb kohlensaures Zinkoxyd* niederfalle, das aber $\frac{1}{6}$ seiner Kohlensäure sehr leicht verliere, und alsdann in drittel kohlensaures Zinkoxyd übergehe.

Digitized by Google

Das auf die beschriebene Weise dargestellte kohlensaure Zinkoxyd ist jederzeit mit Hydratwasser verbunden, und kann daher auch als eine Verbindung von einfach kohlensaurem Zinkoxyde mit Zinkoxydhydrat betrachtet werden. Das Hydratwasser kann durch bloſses Austrocknen des Niederschlags nicht völlig entfernt werden, sondern entweicht erst mit der Kohlensäure in der Glühhitze. Auch finden offenbar mehrere Verhältnisse in Ansehung des Wassergehaltes in dem basischen kohlensauren Zinkoxyde Statt, in Folge deren das daraus dargestellte Zinkoxyd eine geringere oder gröſsere Lockerheit anzunehmen fähig ist. Daher war eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse auch für die Praxis nicht ohne Werth.

Das in der Kälte gefällte halb kohlensaure Zinkoxyd scheint schon einen Theil seines Hydratwassers beim Auswaschen mit kaltem Wasser, besonders bei starkem Auspressen zu verlieren; denn dasselbe verdichtet sich dabei. Noch mehr findet dieses Statt, wenn der bedeckt gestandene Niederschlag, nach einiger Zeit in Folge des Verlustes an Kohlensäure wieder breiartig geworden, aufs neue ausgepreſst wird. Dann aber vermindert sich der Gehalt an Wasser in dem Niederschlage so weit, daſs das hydratische kohlensaure Zinkoxyd dem in der Wärme gefällten sehr nahe, wo nicht gleich kommt in seinem Gehalt an Wasser, wie an Kohlensäure.

1) Der in der Wärme entstandene Niederschlag verliert in frisch gefälltem Zustande durch Glühen 74,382 Proc. Wenn derselbe nun, wie es sehr glaublich ist, auch in diesem Zustande nur $\frac{1}{3}$ CO^2 enthält, so wird er fast ganz genau durch die Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + 12 HO$ repräsentirt.

2) Der Gehalt an Wasser in dem halb kohlensauren Zinkoxyde schwankt, nach den angeführten Analysen der nicht ausgetrockneten Niederschläge, ein wenig; jedoch ist derselbe in den durch kohlensaures Ammoniak bewirkten Niederschlägen am gröſsten, und scheint die Ursache der gröſseren Lockerheit des daraus dargestellten Oxyds zu seyn. Es ist

Digitized by Google

nicht unwahrscheinlich, dafs das zweifach kohlensaure Natron in der Flüssigkeit die Abscheidung eines Theiles der Kohlensäure und des Wassers zugleich bewirke, wenn der Niederschlag sehr stark ausgepreſst wird. Wenigstens verlor ein solches kohlensaures Zinkoxyd beim Glühen 75,412 Proc. an Gewicht, so dafs also, wenn nur noch $\frac{1}{3}$ M. G. CO^2 darin angenommen wird, ebenfalls 12 M. G. HO das Hydratwasser ausmachen. Uebrigens aber beträgt das Wasser in dem halb kohlensauren Zinkoxyd in frisch ausgepreſstem Zustande ungefähr 80 Procent, und zwar, wie es scheint, immer etwas mehr in dem durch kohlensaures Ammoniak erzeugten Niederschlägen. Diese enthalten zuweilen wohl mehr als 24 M. G. HO, während die durch kohlensaures Natron hervorgebrachten nur mit 20 bis 24 M. G. HO verbunden sind. Die obigen Analysen der feuchten Niederschläge gestatten keine bestimmteren Angaben; sie führen aber zu der ziemlich sicheren Vermuthung, dafs die beim Auswaschen gelinde ausgepreſsten Niederschläge noch einmal so viel Wasser enthalten, als das in der Wärme gefällte drittel kohlensaure Zinkoxydhydrat, und ferner, dafs mit dem Uebergange in drittel kohlensaures Zinkoxyd auch die Hälfte des Wassers frei werde, welches unter Verdichtung der Niederschläge dann ausgepreſst werden kann.

3) Beim Trocknen des halb kohlensauren Zinkoxydhydrats, welches man also durch die Formel $ZnO + \frac{1}{2} CO^2 + 24 HO$ repräsentiren kann, geht dasselbe aber nach und nach in $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + \frac{3}{4} HO$ über, wie dieses aus den obigen Analysen erhellt. Dieses Hydrat des drittel kohlensauren Zinkoxyds besteht aber nur bei 100° C. oder etwas darunter, und nimmt beim Stehen an der atmosphärischen Luft sehr schnell wieder Wasser auf. Die dadurch bewirkte Gewichtszunahme bleibt sich gleich zufolge zweier Versuche, welche mit dem durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte gefällten und bei ungefähr 100° C. gleichförmig ausgetrockneten drittel kohlensaurem Zinkoxyd angestellt wurden. In einem ganz trocke-

nen Zimmer und bei einer Temperatur von meistens 14° C. hatte das kohlensaure Zinkoxyd binnen 24 Stunden im ersten Versuche 2,637 Proc., und im zweiten 2,687 Proc., also im Mittel von beiden 2,662 Proc. am Gewichte zugenommen. Berechnet man hiernach das oben angegebene Resultat der Zerlegung dieses gut ausgetrockneten kohlensauren Zinkoxyds, so erhält man für 100 Theile des lufttrockenen basischen Salzes:

Zinkoxyd	71,503
Kohlensäure	12,473
Wasser	16,024
	100,000

Umgekehrt wurde der in einem trockenen Zimmer bei etwa 14° C. mehrere Tage hindurch gestandene Niederschlag bei einer Temperatur von etwa 100° C. ausgetrocknet. Der Gewichtsverlust betrug hier 2,580 Proc., wornach also die Zusammensetzung seyn würde:

Zinkoxyd	71,560
Kohlensäure	12,482
Wasser	15,958
	100,000

Beide Resultate stimmen also sehr genau mit der Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + HO$ überein, nach welcher die Mischung folgende hätte seyn müssen:

Zinkoxyd	71,092
Kohlensäure	13,018
Wasser	15,890
	100,000

Als der letztere Versuch mit demselben kohlensauren Zinkoxyd wiederholt wurde, nachdem es ein Paar Tage lang in einem Wohnzimmer der durch anhaltendes Regenwetter vermehrten atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen, so verlor dasselbe durch starkes Austrocknen 3,246 Proc. am Gewicht. Die vermehrte Gewichtsabnahme war offenbar

durch hygroskopisches Wasser veranlafst worden, und nach Verlauf von einigen Tagen ergab sich auch wirklich der Glühungsverlust für das lufttrockene basische Salz zu 28,553 Proc., für das ausgetrocknete dagegen zu 26,451 Proc. Die hier gefundene Differenz von 2,102 Proc. zeigt nun fast genau wieder das ¼ M. G. HO an, welches von dem lufttrockenen drittel kohlensauren Zinkoxyde beim Trocknen in der Wärme entlassen, und bei Berührung mit der Luft nach und nach wieder aufgenommen wird. Die übrigen ¾ M. G. HO entweichen aber erst beim Glühen des basischen kohlensauren Zinkoxydes zugleich mit der Kohlensäure.

Das lufttrockene basische kohlensaure Zinkoxyd ist also der natürlichen Zinkblüthe vollkommen gleich, und beide können durch die Formel $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + HO$ oder $3\,ZnO + CO^2 + 3\,HO$ repräsentirt werden.

§. 4. Versuche über die Anziehung von Wasser und Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft durch das geglühete Zinkoxyd.

Die Schwierigkeit der Verbindung von mehr als ⅓ M. G. CO^2 mit dem Zinkoxyde ist keineswegs der gewöhnlichen und immer wiederholten Meinung von der grofsen Neigung des Zinkoxyds, aus der Luft Kohlensäure anzuziehen, günstig. Gröfser erscheint dagegen die Verwandtschaft des Wassers zum Zinkoxyde, dessen Gegenwart hier, wie bei manchen anderen basischen kohlensauren Salzen, die Möglichkeit der Verbindung der Basis mit der Kohlensäure, wenigstens in Ansehung der künstlich dargestellten Salze, zu bedingen scheint. Man könnte in gewisser Hinsicht dieses Hydratwasser als einen Stellvertreter der Säure ansehen. In dem lufttrockenen drittel kohlensauren Zinkoxyde würde dann ⅔ des Sättigungsvermögens der Kohlensäure durch ⅔ des Sättigungsvermögens des Wassers ergänzt. So, oder anders betrachtet, können diese hydratischen basischen Salze allgemeinere

Digitized by

Beziehungen darbieten; gleichwohl scheint es unnöthig, die gewöhnliche Ansicht von den basischen Salzen aufzugeben, und wenn man will, so mag man das lufttrockene kohlensaure Zinkoxyd auch ansehen für eine Verbindung von $(ZnO + CO^2) + (2\,ZnO + 3\,HO)$. Das Ueberwiegende ist hier offenbar das Zinkoxydhydrat, und wenn sich also dieses beim Aussetzen des Zinkoxyds an die Luft erzeugte, so würde sich vermuthlich auch die zweite Verbindung, das kohlensaure Zinkoxyd, bilden können. Nun aber ist die Neigung der meisten geglüheten Metalloxyde, Wasser aus der Luft anzuziehen, keineswegs sehr ausgezeichnet. So findet es sich auch beim Zinkoxyde. Mehrere Versuche entschieden darüber. Das durch Glühen des kohlensauren Zinkoxyds dargestellte Oxyd nahm, wenn es auch acht Tage lang in einem Wohnzimmer offen gestanden hatte, gewöhnlich nur 1 Proc. am Gewicht zu. Das frühere Gewicht kehrte aber nach Erwärmen des Oxyds wieder zurück, und mithin rührte die Gewichtszunahme nur von hygroskopischem Wasser her. Vielleicht konnte der Erfolg durch gröfsere Feuchtigkeit und durch einen gröfseren Gehalt der Luft an Kohlensäure sich ändern. Daher wurden 0,403 Grm. sehr lockeres Zinkoxyd in einem leicht bedeckten Gefäfse 5 Tage lang der Luft in einem feuchten Bierkeller ausgesetzt, und dann sofort gewogen. Hier zeigte sich zwar eine Gewichtszunahme von 4,714 Proc.; allein nach einige Minuten langem Trocknen in mäfsiger Wärme war das Gewicht genau wieder das frühere. Mithin war es auch hier nur hygroskopisches Wasser, das die Gewichtszunahme bewirkt hatte. Zur Entfernung jedes Zweifels wurde dieses Oxyd, mit Wasser angerührt, in eine Mefsröhre über Quecksilber gebracht, und in hinzugeleiteter Salzsäure aufgelöst. Von Kohlensäure entwickelte sich hier keine Spur, sondern nur eine geringe Menge von atmosphärischer Luft, welche etwa $\frac{1}{400}$ bis $\frac{1}{200}$ C. C. betragen mochte.

Die Luft im Keller enthielt aber vielleicht nicht so viel Kohlensäure, als die freiwillige Bildung von kohlensaurem

Digitized by Google

Zinkoxyde voraussetzte. Indessen blieb auch eine abgewogene Menge von Zinkoxyd unveränderlich, als sie 24 Stunden lang in einem Glascylinder verweilte, in welchem eine Atmosphäre von Kohlensäure, aus Kreide mit Schwefelsäure frisch entwickelt, unterhalten wurde.

Es war aber vorauszusetzen, dafs wenn das Oxyd mit Wasser zu einem Brei angerührt würde, ein beständiges Hydrat desselben entstehe. Allein das Oxyd verlor alles Wasser vollkommen wieder, als ein solches nasses Oxyd eine Weile hindurch einer Wärme von 40° ausgesetzt wurde. Also ist die Verwandtschaft des Oxyds zum Wasser eben so gering, als die zur Kohlensäure.

Die vereinigte Wirkung von beiden mufste aber, nach der Analogie der Bildung anderer kohlensaurer Salze, einen entgegengesetzten Erfolg haben. Es fand sich auch wirklich, dafs das mit Wasser zu einem Brei angerührte Oxyd Kohlensäure aufnehme und nunmehr auch Wasser zurückhalte, wenn dasselbe in einem fest, aber nicht luftdicht bedeckten Cylinder 16 Stunden lang gelassen wird, in welchem sich aus Kreide mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure in Menge entwickelt. Die Gewichtszunahme des stark ausgetrockneten Oxyds betrug 12,932 Proc., also etwa halb so viel, als sie hätte betragen müssen, um das Oxyd in der bemerkten Zeit wieder in $ZnO + \frac{1}{3} CO^2 + \frac{3}{4} HO$ zu verwandeln. Die aufgenommene Kohlensäure betrug 9,8118 C. C. oder 4,585 Proc., und mithin das zurückgehaltene Wasser 8,347 Proc., also annährend $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure und $\frac{2}{3}$ des Wassers, welche das in der Wärme ausgetrocknete basische kohlensaure Zinkoxyd enthält. Wenn daher aus diesen Versuchen ein Schlufs gezogen werden darf, so kann man sagen, dafs das Zinkoxyd, wenn überhaupt nicht, doch wenigstens nicht innerhalb mehrerer Tage Kohlensäure und Wasser aus der Luft aufnehme, dafs dieses aber Statt habe, sobald das Oxyd mit Wasser ganz durchnäfst ist. In wie weit also eine Verderbnifs des Zinkoxyds in den Officinen bei lockerem Ver-

schlusse der Gefäfse zu befürchten sey, mufs dahingestellt bleiben. Die geringe Neigung des Zinkoxyds, Kohlensäure und Wasser aufzunehmen, erhellt übrigens auch daraus, dafs das mit kohlensaurem Natron gekochte Zinkoxyd nur sehr wenig Kohlensäure entwickelt, wenn es in Salzsäure über Quecksilber aufgelöst wird.

§. 5. Von dem Zinkoxyde im geglüheten Zustande.

Das basische kohlensaure Zinkoxyd hinterläfst, sobald dasselbe weder fremde, färbende Metalloxyde, noch Alkali, noch gröfsere Antheile von Schwefelsäure oder Chlor, als obige Analysen angeben, beigemischt enthält, jedes Mal ein lockeres Zinkoxyd von weifser, nur sehr wenig in's Citronengelbe geneigter Farbe, sowohl wenn dasselbe einer mäfsigen, als auch wenn es einer sehr heftigen Rothglühhitze ausgesetzt wird.

Der Aggregatzustand des Oxyds wird dichter, nach Verhältnifs der beigemischten Säure oder des beigemischten Natrons, und kann selbst bis zu einer ziemlichen Härte des Oxydes gesteigert werden, während das reine Oxyd in Ansehung seiner Lockerheit der gewöhnlichen Magnesia usta kaum nachsteht, sondern beim Schütteln in einem Glase stäubt, und, auf Wasser geworfen, zwar gröfstentheils untersinkt, aber zugleich zu einem feinen Pulver zerfällt. Das durch Calcination dargestellte und geschlämmte Oxyd ist weniger locker, und sinkt daher auch ohne Trübung zu erregen in Wasser unter. Je mehr das Oxyd durch Säure oder ein Alkali cohärenter geworden ist, destoweniger leicht zertheilt es sich in Wasser, und es kann selbst so hart werden, dafs ein ziemlich starkes Zerreiben nothwendig wird, dasselbe in Pulver zu verwandeln. Auch wird nur dieses Oxyd durch heftiges Glühfeuer merklich dichter, während dieser Vorgang dem Augenschein nach bei dem reinen Oxyde nicht Statt findet.

Digitized by Google

Die Lockerheit des Oxyds richtet sich jedoch nach dem Grade der Dichtigkeit des zum Glühen angewandten basischen kohlensauren Salzes. Glühet man Stückchen desselben, so behalten dieselben bei ihrem Uebergang in Oxyd ganz ihre Form. Nun aber liefert das halb kohlensaure Zinkoxyd mit 24 HO durch Trocknen an der Luft und in der Wärme das leichteste und lockerste drittel kohlensaure Zinkoxyd mit ¾ HO, und daher empfiehlt sich auch dieses am meisten zur Darstellung des leichtesten und lockersten Zinkoxyds. Selbst wenn das nasse halb kohlensaure Zinkoxyd zum Glühen angewendet wird, liefert es ein lockeres Oxyd; die Unbequemlichkeit dieses Verfahrens springt aber von selbst in die Augen, und aufserdem kann dasselbe selbst durch langsam vermehrte Hitze in Flufs kommen und am Tiegel sich festsetzen. Das drittel kohlensaure Zinkoxyd mit 12 HO, sowohl das in der Wärme gefällte, als auch dasjenige, welches man durch Hinlegen des halb kohlensauren Zinkoxyds in bedeckten Gefäfsen und durch mehrmals erneuertes Auspressen erhält, liefert beim Austrocknen an der Luft und in der Wärme ein cohärenteres drittel kohlensaures Zinkoxyd, und natürlich deshalb auch ein weniger lockeres Oxyd durch Glühen.

Hiermit steht nun auch die Farbe des Zinkoxyds im Zusammenhange. Abgesehen von den im metallischen Zink vorhandenen fremden Metallen, von denen eigentlich nur das Eisenoxyd einen merklichen Einfluſs auf die Farbe ausübt, sind nur zwei Fälle zu bemerken. Entweder ist das Oxyd dicht und ganz weifs, oder es ist locker und von weifser, in's Citronengelbe geneigter Farbe. Die oben angeführten Ursachen der mindern Lockerheit des Oxyds, Beimengungen von Säuren, Alkalien und vermehrte Cohärenz des basischen Salzes, sind es auch, durch welche das Oxyd seinen eigenthümlichen citronengelben Farbenschein verliert. Es ist bekannt genug, dafs das basische kohlensaure Zinkoxyd viel weifser ist, als das Oxyd selbst, und, obgleich darin nur ½ CO^2 enthalten ist, so sieht man doch daran, wie auch

Digitized by Google

diese schwache Säure gleichfalls die Farbenveränderung hervorbringt. Selbst ein noch kleinerer Antheil von Kohlensäure in dem Oxyde verändert den citronengelben Schein desselben. Dieser Umstand wird, freilich gegen die Regeln der Kunst, noch immer hie und da benutzt, ein weifses Zinkoxyd zu produciren, da doch das reine Zinkoxyd stets eine schwache citronengelbe Farbennüance von Weifs besitzt, die ihm offenbar eigenthümlich, und um so mehr eigen ist, je lockerer das Oxyd ist. Meiner Meinung nach kann der Grund von dieser schwach gelblichen Farbe des Zinkoxyds eben so wenig in etwas Fremdartigem gesucht werden, als die graue Farbennüance bei andern Oxyden, z. B. des Kaliums und Baryums, oder, was noch näher liegt, die ganz ähnliche Hinneigung des Zinnoxyds zur gelben Farbe. Gleichwie die meisten Metalloxyde, wenn sie auf verschiedene Weise dargestellt werden, in ihrer Farbe etwas modificirt erscheinen, so zeigt sich dieses auch bei dem auf trockenem und auf nassem Wege gewonnenen Zinkoxyde. Das erstere erscheint nach dem Schlämmen und Trocknen gewöhnlich merklich grauweifs in Folge des beigemengten metallischen Zinks, wird aber, wie ich bereits angegeben habe, durch Glühen weifser. Auch sieht man an dem aufs neue durchgeglüheten Oxyde offenbar die Hinneigung zur citronengelben Farbe, die aber niemals so deutlich auftritt, als bei dem feiner zertheilten Zinkoxyde aus dem basischen Salze. Man mufs sich hier aber zugleich an die Verunreinigung der gewöhnlichen Zinkblumen mit Eisenoxyd, und an die dadurch bewirkte Modification der weifsen Farbe erinnern. Die schwächere gelbliche Färbung derselben rührt augenscheinlich von gröfserer Verdichtung her, indem dieses Oxyd zu dem aus dem basischen Salze dargestellten sich ungefähr so verhält, wie die schwere kohlensaure Magnesia zur leichten.

Die citronengelbe Farbe des Zinkoxyds in der Rothglühhitze ist in gleichem Verhältnisse auch lebhafter, je lockerer das Oxyd ist. Daher ist sie auch am stärksten bei dem Oxyde,

welches aus dem leichten drittel kohlensauren Zinkoxyde sich bildet. Selbst durch Sonnenlicht wird sie wenig geschwächt, während sie bei Kerzenlicht, wie alle blafsgelben Farben, kaum wahrnehmbar ist. Auch diese Eigenthümlichkeit des Zinkoxyds kann man in nichts anderem, als in der Natur des Zinkoxyds selbst suchen; denn wir wissen zur Genüge, dafs nicht allein das Zinnoxyd eine ganz ähnliche gelbe Färbung im Glühfeuer erleidet, sondern dafs fast alle gefärbten Metalloxyde in der Hitze ihre gewöhnliche Farbe sehr verändern, z. B. das Quecksilberoxyd. Die citronengelbe Farbe des Zinkoxyds kann man nicht füglich, vielleicht wegen der ähnlichen Farbe des Kaliumhyperoxyds, von einer Aufnahme von Sauerstoff ableiten; denn man sieht beim Erhitzen des Oxyds auf einem Platinbleche über der Spiritusflamme ganz deutlich die Farbe momentan verschwinden, so wie die Oberfläche des erhitzten Oxyds durch einen kalten Luftstrom nur ein wenig abgekühlt, und die Temperatur derselben auf Augenblicke unter den Grad einer schwachen Rothglühhitze herabsinkt. Noch entschiedener erkennt man als einzigen Grund der citronengelben Farbe des glühenden Oxyds die Temperatur, wann das Oxyd unter einem Strome von kohlensaurem Gase geglüht wird. Selbst unter Wasserstoffgas tritt sie auf kurze Zeit hervor, während jedoch sehr bald die Oberfläche des Oxyds grau wird von reducirtem Zink, welches sich weiter sublimirt. Hier findet offenbar das Gegentheil von dem Statt, was man beim Glühen des Oxyds an der Luft, nämlich eine höhere Oxydation, vermuthen möchte. Erhitzt man das theilweise reducirte Oxyd in der an beiden Enden offenen Glasröhre an der Luft, so nimmt das Oxyd seine frühere Farbe wieder an, und das sublimirte Zink verbrennt wieder zu Zinkoxyd, dessen citronengelbe Farbe in der Glühhitze zwar deutlich, der feinen Zertheilung des Oxyds auf dem Glase wegen aber nicht intensiv ist. Wird das Oxyd während des Glühens in einer unten verschlossenen

Digitized by Google

Glasröhre durch Zuschmelzen der Röhre so viel als möglich in einen luftverdünnten Raum gebracht, so erscheint gleichwohl die citronengelbe Farbe des Oxyds jedes Mal wieder, so oft es erhitzt wird. Die langsame Abkühlung des Glases gestattet auch zu bemerken, wie das durch Calcination des Zinks dargestellte Oxyd vermöge seiner gröfseren Verdichtung schneller seine, übrigens auch schwächere, citronengelbe Farbe verliert, als das leichtere und mehr lockere Oxyd, das aus leichtem basischem kohlensaurem Zinkoxyd entstanden ist.

Wenn man nun demnach weder die lebhaft citronengelbe Farbe des Zinkoxyds in der Glühhitze, noch die gelbliche Farbe desselben bei Temperaturen, die nahe unter der Rothglühhitze liegen, noch den sehr schwach gelblichen Farbenschein des übrigens ganz weifsen Oxyds bei gewöhnlicher Temperatur von einer Aufnahme oder einem Rückhalte von Sauerstoff ableiten kann, sondern diese Farbenveränderungen der natürlichen Beschaffenheit des Oxyds beimessen mufs: so gibt auch die geringe Menge von atmosphärischer Luft, welche von dem Zinkoxyde gleich nach dem Glühen absorbirt wird, keinen Grund her, jene Ansicht zu bestreiten. Uebergiefst man das Oxyd mit Wasser, so verliert es den gelblichen Schein nicht merklich; tritt aber Kohlensäure hinzu, so verliert sich derselbe mit der Bildung des hydratischen basischen kohlensauren Zinkoxyds.

Schlufsbemerkungen.

Aus den angeführten zahlreichen Versuchen, von denen die zunächst auf die Praxis sich beziehenden durch öftere Wiederholungen in dem Laboratorio des pharmaceutischen Instituts die Zuverlässigkeit einer mehrseitigen Erfahrung bereits erlangt haben, ergeben sich zunächst folgende Erfahrungssätze, welche vielleicht einer allgemeinen Beachtung werth sind.

1) Die Flores Zinci per calcinationem, welche aus gewöhnlichem, selbst mit Schwefel gereinigtem Zink dargestellt werden, enthalten stets Blei-, Cadmium- und Eisen-Oxyd, und daher dürfte ausschliefslich nur die Anwendung von destillirtem Zink zur Darstellung des Zinkoxyds durch Calcination zulässig seyn. Da jedoch die medicinische Vorzüglichkeit der Zinkblumen vor dem auf nassem Wege bereiteten reinen Zincum oxydatum album noch nicht gehörig bestätigt zu seyn scheint, so mag man vorläufig und bis zur Einführung eines reinen, oder nur reineren Zinkmetalles dem letzteren Oxyde in pharmaceutischer Hinsicht den Vorzug geben.

2) Zur Darstellung des Zinkoxyds auf nassem Wege kann eine Auflösung des gemeinen Zinks in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure benutzt werden. Ein Ueberschufs von Zink entfernt aus der salzsauren und schwefelsauren Auflösung alle schädlichen, durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbaren Metalle; das Eisen aber wird vollständig daraus entfernt, wenn den Auflösungen etwas kohlensaures Natron hinzugefügt, und eine hinreichende Menge von Chlorgas hindurchgeleitet wird.

3) Die Fällung des Zinkoxyds aus verdünnten Auflösungen durch eine *ganz genau ausreichende* und zur Bildung von zweifach kohlensauren Alkalien erforderliche Menge von kohlensaurem Natron oder Ammoniak in der Kälte, hat einen entschiedenen Vorzug vor der Fällung mit überschüssigem Alkali in der Kälte oder Wärme. Das in der Kälte gefällte basische Zinksalz ist halb kohlensaures Zinkoxyd mit 24 HO, wenn kohlensaures Ammoniak, und mit 20 bis 24 HO, wenn kohlensaures Natron angewendet worden war. Dasselbe ändert sich beim Trocknen an der Luft in sehr leichtes und lockeres drittel kohlensaures Zinkoxyd mit 1 M. G. HO, und in der Wärme mit $^3/_4$ HO um.

4) Dieses getrocknete basische Zinksalz liefert in mäfsiger Rothglühhitze das feinste, leichteste und lockerste Zinkoxyd von weifser und nur ganz schwach in's Citronengelbe

geneigter Farbe. Dasselbe enthält unbedeutende Mengen von Schwefelsäure, wenn schwefelsaures Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron, und noch geringere Spuren von Schwefelsäure, wenn der Vitriol mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt wurde. Und war der Niederschlag aus Chlorzink mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt worden, so finden sich in dem Oxyde nur ganz unbedeutende Spuren von Chlor.

5) Jedes auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd, welches nicht ganz locker erscheint, etwa wie gebrannte Magnesia, beim Berühren und Schütteln nicht zu feinem Pulver zerfällt, und eine andere, als eine weifse, sehr schwach in's Citronengelbe geneigte Farbe besitzt, ist entweder aus einem verdichteten, oder aus einem mit fremden Oxyden, namentlich Eisenoxyd, mit einem Rückhalte von Säure oder Alkali verunreinigten drittel kohlensaurem Zinkoxyde bereitet worden. Aufser den Prüfungen mit Reagentien auf diese Beimengungen ergibt sich auch die Verunreinigung mit Alkali an der *namhaften* Bräunung des nassen Curcumapapiers durch das darauf gelegte Oxyd zu erkennen.

6) Das reine Zinkoxyd nimmt gar nicht leicht Wasser und Kohlensäure aus der Luft auf. Wird dasselbe aber mit Wasser zu einem Brei übergossen, so zieht dasselbe Kohlensäure aus der Luft an, und geht nach und nach in basisches kohlensaures Zinkoxydhydrat über.

Nachträgliche Bemerkungen über Lapis calaminaris, Tutia alexandrina und Nihilum album.

Als Anhang zur vorstehenden Abhandlung sind noch einige Bemerkungen über diese drei genannten unreinen Zinkoxyde hinzuzufügen übrig, die dazu dienen mögen, den

Arzneivorrath von unnützen und selbst nachtheiligen Dingen zu säubern.

Die neue Preufsische und Hannöversche Pharmacopöe haben den Lap. calaminar. noch beibehalten, und gegen die Aufnahme desselben in den Arzneischatz ist auch durchaus nichts zu erinnern, so lange die Meinung von einer besonderen und eigenthümlichen medicinischen Wirksamkeit des Galmei's besteht. Jedoch hat man sehr genau darauf zu achten, dafs nicht anstatt des natürlichen Galmei's zinkische Hüttenproducte, welche häufig anstatt desselben vorkommen, untergeschoben werden. Nur sehr selten trifft man gegenwärtig den ächten Galmei in Apotheken an.

Die Tutia wird von den neuesten Pharmacopöen mit Recht ausgeschlossen; jedoch ist dieselbe noch von der Hessischen Pharmacopöe von 1827 recipirt worden. Dieses Mittel kann aber nicht länger seinen Platz im Arzneischatze behaupten, da die Bedingungen zu seiner Erzeugung, so wie früher, nicht mehr vorhanden sind. Nur dem Namen nach existirt die Tutia noch, und da man auf eine merkwürdige Weise an dem alten Namen hängt, so sucht der Handel dieses Vorurtheil zu benutzen, indem man mancherlei Dinge der Tutia substituirt, die bisweilen kaum eine Aehnlichkeit mit jenem alten eigenthümlichen Hüttenproducte zeigen. Zu zahlreichen Malen habe ich bei Apothekenrevisionen die unter dem Namen von Tutia aufbewahrten Substanzen gesehen und geprüft, bis jetzt aber nur ein einziges Mal einen kleinen Vorrath ächter, zinkoxydhaltiger Tutia angetroffen, welcher offenbar schon sehr alt war. Gewöhnlich fand ich anstatt des alten Ofenbruchs entweder Kalksinter, Osteocolla, oder Stinkkalk und Stinkmergel; dann eine graue, aus Asche und Sand zusammengebackene, zuweilen auch gefrittete, harte und klingende Masse in kurzen halben Röhren und Röhrenstücken. Auch ist mir ein kieselhaltiges Fossil und ein bleiisches Hüttenproduct anstatt der wahren Tutia vorgekommen. Wird nun gleich die Tutia selten noch in Anwendung ge-

bracht, so kann man doch nicht füglich dulden, dafs noch fortwährend in der Materia medica blos der Name figurirt, während das dadurch bezeichnete Medicament aus dem Handel gänzlich verschwunden ist.

Ganz dasselbe gilt von dem Nihilum album, anstatt dessen gegenwärtig nur gepulverter und wieder zusammengebackener Gyps verkauft wird. Ich habe niemals ein Nihilum album in den Apotheken angetroffen, in welchem auch nur eine Spur von Zinkoxyd enthalten gewesen wäre.

Ueber das Verhalten des Kohlenoxyds zu Kalium

von

Justus Liebig.

In meiner Abhandlung über die Constitution des Aethers (diese Annalen IX. 1.) habe ich bei Gelegenheit der Zersetzung des Oxaläthers mit Ammoniak die Meinung ausgesprochen, dafs man das Kohlenoxyd als ein Radikal betrachten könne, von welchem Kohlensäure und Oxalsäure die Oxydationsstufen, das Phosgen die Chlorverbindung ist.

Der Verfolg dieser Idee hat mich zu den sonderbarsten und merkwürdigsten Resultaten geführt, die zu beweisen scheinen, dafs diese Aehnlichkeit sich nicht allein auf diese Verbindungen beschränkt.

Wenn man trockenes und kohlensäurefreies Kohlenoxyd über Kalium leitet, welches in einer weiten Glasröhre im Flufs erhalten wird, so verbinden sich beide mit einander, ohne Feuererscheinung; das Kalium wird im Anfange der Verbindung auf seiner Oberfläche grün, es breitet sich auf der ganzen Oberfläche der Röhre nach allen Richtungen hin aus, verliert seinen Metallglanz vollständig und wird zu einer

schwarzen Masse, die sich leicht ablösen läfst. Wenn man diese Verbindung noch etwas warm an die Luft bringt, so entzündet sie sich mit einem Knall; mit Wasser zusammengebracht löst sie sich darin bis auf wenige schwarze Flocken auf, während sich ein Gas entwickelt, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ebenfalls zuweilen entzündet.

Bringt man die schwarze Masse in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke und läfst Wasser hinzutreten, so kann man das Gas unvermischt mit atmosphärischer Luft erhalten; die Auflösung geht in diesem Fall vor sich, ohne die geringste Explosion. Das Gas, was sich hierbei entwickelt, ist Wasserstoffgas, welches Kohle in chemischer Verbindung enthalten mufs, denn es brennt mit stark leuchtender Flamme, ganz wie ölbildendes Gas.

Wenn man die Kaliumverbindung in viel Wasser bringt, so ist die Auflösung tief rothgelb; diese Farbe verwandelt sich aber beim Abdampfen in eine blafsgelbe. Die Auflösung ist sogleich blafsgelb, wenn man gleich im Anfang wenig Wasser nimmt; sie schmeckt und reagirt stark alkalisch.

Beim Abdampfen an der Luft oder in gelinder Wärme setzen sich daraus lange prismatische Nadeln von glänzend goldgelber Farbe ab, ganz ähnlich in ihrem Ansehen dem kohlenstickstoffsauren Kali.

Wenn die Flüssigkeit, nachdem sie aufhört gelbe Krystalle zu geben, davon abgegossen und weiter verdunstet wird, so setzen sich daraus durchsichtige farblose rhomboidische Krystalle ab, deren Menge beinahe ebensoviel beträgt, als die gelben.

Das gelbe Salz ist reines krokonsaures Kali, das farblose, neutrales kleesaures Kali.

Das krokonsaure Kali ist, wie man weifs, zufällig, als ein Product bei der Bereitung von Kalium nach der Methode von Brunner, von L. Gmelin entdeckt worden; seine Zusammensetzung, so wie sein Verhalten ist der Gegenstand einer Arbeit gewesen (L. Gmelin in Pogg. 4. 37.), die aber

Digitized by Google

über die Art seiner Bildung und Entstehung kein Licht verbreitet.

Beim Glühen von kohlensaurem Kali mit Kohle geht mit dem Kalium ein Gas über, welches mit einem dicken grauen Nebel beladen ist, der sich in vorgeschlagenen Gefäfsen als eben so gefärbte Flocken absetzt.

Diese Flocken entzünden sich häufig von selbst an der Luft, oder wenn sie mit Wasser zusammengebracht werden; einige Wochen der Luft ausgesetzt werden sie grün, gelb, zuweilen krystallinisch und roth. Ihre Auflösung in Wasser ist braungelb und liefert bei gelindem Verdampfen eine Menge Krystalle von krokonsaurem Kali. Zuweilen hinterlassen die Flocken ein schwerlösliches cochenillrothes Pulver.

Aus der vollkommenen Gleichheit in dem Verhalten dieses Products mit dem, was man durch directe Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd erhält, geht unwidersprechlich hervor, dafs beide identisch sind. Bei der Kaliumbereitung sind alle Bedingungen zu seiner Bildung, nämlich Kohlenoxydgas und Kalium und eine erhöhte Temperatur vorhanden; ich habe überdies gezeigt (Schweigg. 47. 114.), dafs die Auflösung des Products der Kaliumbereitung, nachdem alles krokonsaure Kali herauskrystallisirt ist, bei fortgesetzter Verdampfung eine beträchtliche Menge von kleesaurem Kali liefert. L. Gmelin, obgleich er dieses Salz in seiner Abhandlung nicht erwähnte, bestätigte darauf (Mag. 15. 140.) das Vorhandenseyn von kleesaurem Kali in dieser Mutterlauge; die grofse Menge, die er bei verschiedenen Operationen erhalten hatte, erlaubte ihm, selbst Kleesäure daraus darzustellen, und ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und die bekannten Reagentien entfernte jeden Zweifel gegen die wirkliche Bildung derselben unter so sonderbaren Umständen.

Die Zusammensetzung des krokonsauren Kali's ist von L. Gmelin ausgemittelt worden, aber der Weg, den er in der einen Analyse einschlug, und die geringe Menge der Substanz,

die er in einer andern mit Kupferoxyd verbrannte (0,05 Grm.), gaben keine Bürgschaft für ihre Richtigkeit, insbesondere da die Zusammensetzung der mit dem Kali verbundenen Substanz sich mit unsern, gewöhnlich so engen, Vorstellungen nicht vereinigen liefs. Man wird sehen, dafs seine Analysen nichts zu wünschen übrig lassen.

Eine reelle Ungewifsheit über die Zusammensetzung der Krokonsäure wurde durch eine theoretische Vorstellung über ihre Entstehung begründet; L. Gmelin setzte nämlich voraus, dafs Wasserstoff zu ihren Elementen gehöre; dieser Wasserstoffgehalt wurde später von ihm in Zweifel gezogen (Mag. 15. 140.), ohne dafs man aber diese veränderte Ansicht für etwas mehr als eine Meinung halten könnte.

Die Zusammensetzung des krokonsauren Kali's ist nach L. Gmelin folgende:

36,81 Kali
23,80 Kohlenstoff
25,54 Sauerstoff
15,28 Krystallwasser.

Daraus berechnete er die Formel $C_5 O_4 H_2 + KO$, in welcher er H_2, wie bemerkt, zweifelhaft liefs.

Ich habe das sorgfältig getrocknete Kalisalz mit Kupferoxyd verbrannt, und von 0,646 Grm. — 0,007 Grm. Wasser erhalten; darnach würden 0,100 Theile — 0,00012 Wasserstoff enthalten, was entscheidend beweist, dafs Wasserstoff zu den Bestandtheilen der Krokonsäure nicht gehört; ich bin völlig überzeugt, da bei dem Austrocknen der Mischung in der Röhre alle mögliche Sorgfalt angewandt wurde, dafs die 7 Milligrm. Wasser lediglich von atmosphärischer Luft herrühren, die man bekanntlich durch den Apparat nach der Verbrennung hindurchgehen läfst, um die darin enthaltene Kohlensäure herauszutreiben. Es wurden ferner von 0,646 Grm. krokonsaurem Kali 0,537 Grm. Kohlensäure erhalten.

Das Verbrennen dieses Salzes geht anfänglich sehr rasch vor sich, allein man ist genöthigt, zuletzt starkes Feuer zu

Digitized by Google

geben, weil die Kohle, welche bei der ersten Einwirkung des Feuers auf das Salz, gemengt mit kohlensaurem Kali zurückbleibt, von diesem vor der Verbrennung geschützt wird.

Das kohlensaure Kali verliert beim Glühen mit Kupferoxyd nach den Versuchen von Berzelius ¼ seiner Kohlensäure, man hat also ¾ der ganzen Quantität den obigen 0,537 Grm. hinzuzufügen.

100 Theile krokonsaures Kali hinterlassen 62,89 bis 63 Theile kohlensaures Kali. Daraus ergibt sich denn, dafs 0,646 Grm. im Ganzen 0,636 Kohlensäure liefern.

Aus diesen Thatsachen ergibt sich nun folgende theoretische Zusammensetzung des krokonsauren Kali's.

			Berechnet.	Gefunden.
5 At.	Kohlenstoff	382,185	27,83	27,41
5 »	Sauerstoff	500,000	36,46	36,86
1 »	Kalium	489,916	35,71	35,72
		1372,101	100	100

oder

				Gefunden.
1 At. Krokonsäure	5 At.	Kohlenstoff	27,83	27,41
	4 »	Sauerstoff	29,17	29,59
	1 »	Kali	43,00	43,00
			100	100

So wie sein Verhalten in der Hitze zu erkennen gibt, kann das krokonsaure Kali fertig gebildet in der Verbindung nicht enthalten seyn, die man durch Erhitzen von Kalium in Kohlenoxydgas erhält, dieses Salz wird lange vor dem Glühen zersetzt, während die erwähnte Kaliumverbindung eine hohe Temperatur ohne Veränderung erträgt. Erhitzt man trockenes krokonsaures Kali, so bemerkt man sogleich eine Feuererscheinung, ein Verglimmen, welches sich durch seine ganze Masse verbreitet; es entwickelt sich kohlensaures Gas, und es bleibt ein Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali.

Es ist darnach vollkommen gewifs, dafs es erst dann entsteht, wenn die Kaliumverbindung mit Wasser zusammenkommt.

Nach der ersten Formel, welche ich oben gegeben habe, läfst sich das krokonsaure Kali als ein Salz ähnlich den Cyanverbindungen betrachten, in welchem das Kohlenoxyd die Rolle eines Radikals spielen würde. Die Krokonsäure wäre darnach eine Wasserstoffsäure, und ihr Verhalten scheint diese Meinung in mancher Hinsicht zu rechtfertigen. So z. B. wird eine Auflösung von kronkonsaurem Kali durch Chlor sogleich farblos, ohne das geringste Aufbrausen; die Flüssigkeit enthält ein krystallisirbares, sehr auflösliches Salz, sie ist sehr sauer und reducirt Quecksilberoxyd in der Wärme zu Metall, während Kohlensäure mit Aufbrausen entweicht, so dafs darnach eine Verbindung des Radikals C_5 O_5 mit Sauerstoff, vielleicht auch Ameisensäure, entstanden seyn könnte.

Diese Meinung ist aber wenig wahrscheinlich; denn sie setzt voraus, dafs das krokonsaure Kali als solches in der Verbindung von Kalium mit Kohlenoxydgas enthalten ist, was, wie oben bemerkt, nicht angenommen werden kann.

Wir wissen aber, dafs sich diese Verbindung, in Wasser gebracht, auflöst, indem das Wasser zersetzt wird; dafs ferner der Wasserstoff keine Verbindung mit dem Kohlenoxyd eingeht, denn er entweicht als Gas.

Wir wissen aufserdem, dafs neben der Krokonsäure noch eine andere Säure entsteht, nämlich Kleesäure, deren Bildung nothwendig mit der ersteren zusammenhängen mufs und zwar so, dafs die Entstehung der einen, die der andern bedingt.

Wenn man nun zur Zusammensetzung des krokonsauren Kali's = ... $(5C + 4O) + KO$
die Bestandtheile von kleesaurem Kali
hinzufügt . . . . . $(2C + 3O) + KO$
so erhält man . . . . . $(7C + 7O) + 2KO$

Digitized by Google

nämlich eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Kaliumoxyd.

Diese Verbindung wird aber als solche erst gebildet, wenn das ursprüngliche Produkt mit Wasser zusammengebracht wird; es ist vollkommen gewifs, dafs das Kali seinen Sauerstoff vom Wasser erhält, während der damit verbundene Wasserstoff entweicht. Die ursprüngliche Verbindung des Kaliums mit Kohlenoxyd kann nur die folgende Zusammensetzung haben:

$$7\,C + 7\,O + K \text{ oder } 2\,K$$

Die Darstellung des Kaliums aus kohlensaurem Kali mit Kohle wäre gänzlich unmöglich, wenn das Kalium das Kohlenoxydgas zu zersetzen vermögte. Man sieht aber nun aus dem Verhältnifs, indem sich beide verbinden, warum man nach dieser Methode überhaupt Kalium erhält und warum seine Quantität beschränkt ist.

Die Verbindung von Kalium mit Kohlenoxyd, auch wenn man zu ihrer Darstellung noch so kleine Quantitäten von Kalium und einen grofsen Ueberschufs von Kohlenoxyd anwendet, entwickelt mit Wasser unter allen Umständen Wasserstoffgas. Man kann deshalb nicht voraussetzen, dafs die Wasserzersetzung von freiem Kalium bedingt würde.

Nach den Thatsachen, welche ich auseinandergesetzt habe, läfst sich die Entstehung der Krokonsäure und Kleesäure vollkommen genügend erklären; ich will nun jetzt zu einigen hypothetischen Folgerungen übergehen, welche auf frühere, obwohl unvollkommene Beobachtungen und auf einige Versuche von Gmelin gestützt sind.

Bei der Auflösung des Products der Kaliumbereitung der erwähnten grauen Flocken in kaltem Wasser, bleibt häufig ein cochenillrothes Pulver zurück, welches schwerlöslicher ist als wie krokonsaures Kali; die nämliche Verbindung wird ebenfalls bei der directen Verbindung von Kohlenoxyd und Kalium gebildet, was die Farbe der verdünnten Auflösung beweist.

Die Auflösung dieser rothen Materie in Wasser ist rothgelb, in fixen Alkalien ist sie mit blafsgelber Farbe löslich; ihre Auflösung in Wasser wird durch Zusatz von Aetzkali sogleich blafsgelb; beide alkalische Flüssigkeiten liefern beim Abdampfen, gleichgültig ob es an der Luft oder im luftleeren Raum über Schwefelsäure stattfindet, Krystalle von krokon- und kleesaurem Kali; es ist möglich, dafs dieser Körper eine Verbindung von $(7\,C + 7\,O) + KO$ ist, welche erst bei Gegenwart von freiem und zwar von überschüssigem Kali in $(5\,C + 4\,O) + KO$ und in $(2\,C + 3\,O) + KO$ zerlegt wird; sie wird beim Erhitzen ohne Verglimmen leicht zersetzt und verkohlt, und diese Thatsache beweist wohl, dafs sie ebenfalls ein Product, und vielleicht das erste Product der Zerlegung der ursprünglichen Kaliumverbindung mit Wasser ist. Man könnte sie betrachten ähnlich wie die bleichenden Verbindungen des Chlors mit den Alkalien nach der nun verlassenen Ansicht, welche bei dem Erwärmen oder bei der Concentration auf der einen Seite zur Entstehung einer Oxydationsstufe des Chlors, und auf der andern Seite zu einem Chlormetall Veranlassung geben. Doch dies sind Ideen, welche neben positiveren Thatsachen keine Beachtung verdienen.

Die Analyse der Krokonsäure selbst, so wie die Untersuchung der Zersetzungsproducte des krokonsauren Kali's mit Chlor und Salpetersäure, versprechen über ihre Natur den genügendsten Aufschlufs.

Ueber Santonin

von

Hermann Trommsdorff.

Es sind bereits von Kahler [1]), Alms [2]) und Oberdörffer [3]) über diese im levantischen Wurmsaamen enthaltene Substanz mehrere Notizen vorhanden. Da jedoch die Versuche dieser Chemiker theils nicht umfassend genug sind, um diesen Stoff hinlänglich zu charakterisiren, theils in ihren Resultaten abweichen, und mit einem mehr oder weniger unreinen Santonin angestellt zu seyn scheinen, hielt ich es nicht für überflüssig, diesen Stoff im reinen Zustande einer genauern Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate ich nachstehend mittheile.

Das Santonin erscheint in Krystallen, die dem ein- und einaxigen System angehören. Die vorherrschende Form ist eine plattgedrückte sechsseitige Säule, die mit zwei gerade aufgesetzten Flächen zugeschärft erscheint [4]). Bisweilen werden die Seitenflächen so klein, dafs die Zuschärfung nicht mehr zu erkennen ist, und die Krystalle längliche Blättchen darstellen [5]). Ferner kommen rectanguläre Tafeln mit zugeschärften Seitenflächen [6]), so wie federartige Krystallgruppen, bei denen die einzelnen Kryställchen rechtwinklig

1) Brand. Archiv XXXIV. S. 318—320; Brand. Archiv XXXV. S. 217.
2) Br. Archiv XXXIX. S. 190—196.
3) Br. Archiv XXXV. S. 219—223.
4) So krystallisirt es gewöhnlich aus der heifsen alkoholischen Lösung.
5) Aus der heifsen wässerigen Lösung bei langsamem Erkalten.
6) Diese wurden stets durch freiwilliges Verdunsten einer ätherischen Lösung erhalten.

an einer Mittellinie vereinigt erscheinen *), vor. Bei gestörter Krystallisation endlich fällt das Santonin als kleine, meist vierseitige, oft perlmutterglänzende Blättchen nieder. — Diese Krystalle sind farb- und geruchlos, und fast geschmacklos (lassen erst bei längerem Kauen einen schwach bittern Geschmack erkennen); die weingeistige Lösung derselben besitzt dagegen einen rein bittern Geschmack in hohem Grade. Sie besitzen eine bedeutende lichtbrechende Kraft, verändern sich, vor dem Licht geschützt, nicht an der Luft, färben sich aber, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, in wenig Minuten gelb. Ihr specifisches Gewicht (bei + 17° R. bestimmt) ist = 1,247. — Zwischen + 135° u. 136° R. schmilzt das Santonin zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. War es bei + 80° R. gut ausgetrocknet, so verliert es durchs Schmelzen nichts mehr an Gewicht. Wird, nachdem es in einem flachen Gefäfse geschmolzen, die Temperatur so gemäfsigt erhalten, dafs sie nur wenige Grade über den Schmelzpunkt steigt, so verflüchtigt sich das Santonin vollständig und ohne sich zu bräunen, in schweren weifsen, den Schlund stark reizenden Dämpfen, die sich bei Anwendung eines geräumigen Kölbchens im obern Theile desselben als ein aus kleinen weifsen Nadeln (die sich wie unverändertes Santonin verhalten) bestehender Sublimat anlegen. Steigt die Temperatur nur wenig höher, so bräunt sich das Santonin, es entweichen gelbliche schwere Dämpfe, die sich an die Seitenwände des Gefäfses als gelbe durchsichtige beim Erkalten ohne krystallinische Textur erhärtende Substanz anlegen, welche erwärmt wieder zurückfliefst, und sich immer von Neuem und mit dunklerer Farbe erhebt, bis Verkohlung eintritt. Im offenen Gefäfse erhitzt und entzündet brennt das Santonin mit gelber starkrufsender Flamme. Da das Santonin schwer zu verflüchtigen ist, und sein Zer-

*) Vorzugsweise aus der heifsen essigsauren und salpetersauren Lösung bei langsamem Erkalten.

Digitized by Google

setzungspunkt wenig über dem Verdampfungspunkt liegt, so gelang eine vollständige Verflüchtigung nur mit sehr kleinen Quantitäten, und am besten in einem flachen Gefäfse, das, um Luftwechsel herbeizuführen, hin und her bewegt wurde. In einer engen Glasröhre konnte keine Sublimation bewerkstelligt werden; es trat sogleich Zersetzung ein. — Jene durch Zersetzung des Santonin's entstehende dunkelgelbe, leicht in Weingeist, Aether und Alkalien lösliche, in Wasser fast unlösliche Substanz bringt mit freien Alkalien eine so intensiv *carminrothe* Färbung hervor, dafs sie als eins der empfindlichsten Reagentien auf jene betrachtet werden kann. Man wendet zu diesem Behuf am besten eine alkoholische Lösung der durch Zersetzung des Santonins in einer engen Glasröhre dargestellten Substanz an. Auch auf trockenem Wege erhält man diese Reaction, wenn man ein Alkali, eine alkalische Erde oder gewisse Metalloxyde mit Santonin gemengt erhitzt. Da jedoch nicht allein diese rothe Färbung vorübergehend ist, sondern auch die gelbe Substanz allmählig (schneller im aufgelösten als im trockenen Zustande) die Eigenschaft verliert, jene Reaction hervorzubringen, ferner die Empfindlichkeit der Reaction von dem Grade der Zersetzung des Santonins abhängig ist, dürfte diese Eigenschaft keinen practischen Nutzen gewähren.

Das Santonin löst sich auf in 4 bis 5000 Theilen kaltem, in 250 Th. kochendem Wasser; in 43 Th. Weingeist von 0,848 spec. Gew. bei + 14° R., in 12 Th. bei + 40° R., und in 2,7 Th. bei + 64° R. (dem Siedepunkt). Ferner in 280 Th. Weingeist (von 0,928 spec. Gew.) bei + 14° R., in 10 Th. bei + 67° R. (dem Siedepunkt); in 75 Th. kaltem und 42 Th. kochendem Aether. Es löst sich ferner in ätherischen und fetten Oelen. (Olivenöl nahm erwärmt reichlich Santonin auf, es beim Erkalten gröfstentheils krystallinisch ausscheidend; bei höherer Temperatur liefsen sich beide Stoffe in jedem Verhältnifs mit einander verbinden.) Die wässerigen

und geistigen Lösungen des reinen Santonins reagiren weder auf blaue noch geröthete Lackmustinktur.

Santonin und Chlor. Chlorgas über trockenes krystallisirtes Santonin geleitet, bewirkt keine Veränderung. Wird in Wasser suspendirtes Santonin einem anhaltenden Strom von Chlorgas ausgesetzt, so verlieren die Krystalle Glanz und Durchsichtigkeit, ohne weiter eine bemerkbare Veränderung zu erleiden. Chlorgas über schmelzendes Santonin geleitet, bewirkt eine augenblickliche Zersetzung, und verwandelt es in eine braune, durchsichtige, nach dem Erkalten feste, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Alkalien (in letzteren mit dunkelrother Färbung) leichtlösliche Substanz.

Santonin und Iod. Iod auf schmelzendes Santonin gebracht, entweicht plötzlich in violetten Dämpfen, das Santonin als eine braune, feste, wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien lösliche Substanz zurücklassend, in der kein Iod gefunden wurde. Mit wässerigen Alkalien gibt sie eine gelbe Lösung, die, mit viel Wasser verdünnt, bei auffallendem Licht eine lebhaft papageigrüne (allmählig verschwindende) Farbe zeigt.

Santonin und Schwefel. Santonin und Schwefel lassen sich nicht zusammenschmelzen.

Santonin und Phosphor. Wird ein Stückchen Phosphor auf schmelzendes Santonin geworfen, so entzündet er sich, während er das Santonin nach allen Seiten hin verdrängt. Nach dem Erkalten findet man gewöhnlich einen Theil des Santonins krystallinisch erstarrt, das meiste aber in eine braune Substanz verwandelt, die in Alkalien gelöst nicht nur die intensiv rothe, sondern mit Wasser verdünnt auch jene grüne Färbung bemerken läfst, die jene durch Verpuffen des Santonins mit Iod erzeugte Substanz mit wässerigen Alkalien gibt.

Santonin und Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Säure : 5 Th. Wasser) verhält sich merklich wie

Digitized

reines Wasser. — Wird trockenes reines Santonin mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem flachen Gefäfse übergossen, so erfolgt im Augenblick der Berührung keine Färbung, das Santonin löst sich schnell und farblos auf, und wird durch zugesetztes Wasser unverändert ausgeschieden. Wird die concentrirte Säure mit dem Santonin in Berührung gelassen, so färbt sie sich bald gelb, nimmt dann eine gelblichrothe, an der Oberfläche der Flüssigkeit beginnende Färbung an, und scheidet endlich (durch Anziehung von Wasser) kirschrothe oder bräunlichrothe Flocken und zugleich (wofern nicht eine grofse Menge Schwefelsäure angewandt war) farblose prismatische Krystalle von unzersetztem Santonin aus. Wird dagegen Santonin in einem verschlossenen Gefäfse der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure überlassen, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung immer dunkler (ohne sich zu röthen) und stellt nach mehreren Tagen eine dunkelbraune in dünnen Lagen durchsichtige Flüssigkeit dar. Wird von der Lösung zu verschiedenen Zeiten etwas herausgenommen, und mit Wasser verdünnt oder der Luft längere Zeit ausgesetzt, so scheiden sich, je nach der Dauer der Einwirkung, rothe oder braune Flocken (anfangs auch unzersetztes Santonin) aus. Santonin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bietet dieselben Zersetzungen dar, die es bei niederer Temperatur erleidet, nur in kürzeren Zeiträumen folgend, bis endlich Verkohlung unter Entwickelung schwefligsaurer Dämpfe eintritt. — Durch Erhitzen von Santonin mit einer verdünnteren Säure (gleiche Theile Wasser und concentr. Säure), die bei niederer Temperatur keine Einwirkung äufsert, wird es in eine harzige Substanz umgeändert, die im Wesentlichen mit jener rothen und braunen durch concentrirte Säure erzeugten übereinstimmt. Sie sind löslich in Alkohol und Alkalien (in letzteren ohne merkliche Farbenveränderung), unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, und werden, gut ausgewaschen, im aufgelösten Zustande nicht durch Barytsalze getrübt.

Santonin und Salpetersäure. Sehr verdünnte Säure verhält sich wie reines Wasser. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. wirkt kalt selbst nach längerer Berührung nicht merklich ein; erhitzt nimmt sie reichlich Santonin auf, es beim Erkalten gröfstentheils unverändert in grofsen federartigen Krystallen ausscheidend. Wird die Lösung anhaltend gekocht (wobei rothe Dämpfe von salpetriger Säure entweichen), so scheidet sie beim Erkalten nichts aus, und stellt eine gelbe sehr bittere und saure Flüssigkeit dar, die auf Zusatz von Wasser weifse Flocken ausscheidet, und von diesen abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisirt und mit einer Kalksalzlösung versetzt, einen weifsen in freier Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag (oxalsauren Kalk) gibt. — Jene weifsen Flocken stellen getrocknet eine weifse oder gelbliche höchst bittere Substanz dar, die wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Alkalien löslich ist.

Rauchende Salpetersäure (1,50 spec. Gew.) löst schon kalt reichlich Santonin auf, es bei Verdünnung mit Wasser gröfstentheils unverändert wieder ausscheidend, und bei längerm Erhitzen die schon angeführten Producte liefernd.

Santonin und Chlorwasserstoffsäure. Sehr verdünnte Säure verhält sich merklich wie reines Wasser. Eine Säure von 1,10 spec. Gew. ist kalt ohne bemerkbare Einwirkung. Bei anhaltendem Kochen mit Santonin verwandelt sie letzteres in eine gelbe oder bräunliche harzähnliche Substanz, die in gewöhnlicher Temperatur fest und zerreiblich ist, noch unter dem Siedepunkt des Wassers schmilzt, sich nicht in kaltem, wenig in siedendem Wasser, leicht in Weingeist und Alkalien löst, und in deren Auflösung Silbersalze keine Trübung hervorbringen.

Santonin und Phosphorsäure. Sehr verdünnte Säure zeigt kein anderes Verhalten als Wasser. Eine Säure von 1,25 spec. Gew. ist kalt ohne Einwirkung; nach anhaltendem Kochen erfolgt Auflösung mit gelber Farbe zu einer bittern klaren Flüssigkeit, die durch Wasser einen Theil des Santonins

unverändert ausscheidet. Bei längerem Kochen färbt sich die Auflösung braun, trübt sich und scheidet auf der Oberfläche eine braune, bei gewöhnlicher Temperatur feste, harzähnliche, unkrystallinische Materie aus, die leicht in Weingeist und Alkalien, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser löslich ist.

Santonin und Essigsäure. Sehr verdünnte Säure verhält sich wie reines Wasser. Säure von 1,044 spec. Gew. löst Santonin in der Wärme leicht und reichlich zu einer sauren und sehr bittern Flüssigkeit, es beim Erkalten unverändert in grofsen meist federartigen Krystallen ausscheidend. Eine sehr concentrirte Säure (0,073 spec. Gew.) löst schon kalt viel Santonin auf. Wird eine essigsaure Lösung zur Trockne abgeraucht, so entweicht die Essigsäure und das Santonin bleibt unverändert zurück.

Santonin und Kali. Bei niederer Temperatur äufsert weder verdünnte noch concentrirte wässerige Kalilauge merkliche Einwirkung. — Bei anhaltendem Kochen löst jedoch schon verdünnte (besser concentrirte) Aetzkalilösung Santonin auf, es beim Erkalten nicht wieder ausscheidend. Wird die Auflösung verdunstet, so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration und scheidet auf der Oberfläche gelbe ölartige Tropfen aus, die nach dem Erkalten eine unkrystallinische weiche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse darstellen, und, aufgelöst, auf Zusatz einer Säure eine Menge kleiner Krystalle (von unverändertem Santonin) fallen lassen, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit ein Kalisalz enthält. Wird anstatt Aetzkalilauge eine Auflösung von kohlensaurem Kali angewendet, so löst sich ebenfalls bei anhaltendem Kochen eine bedeutende Menge Santonin auf. Wird die nach dem Erkalten filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand zur Entfernung des kohlensauren Kali mit absolutem Alkohol ausgezogen, und die filtrirte Lösung verdunstet, so bleibt eine neutrale Verbindung von Santonin mit Kali, von folgenden Eigenschaften: weifse oder gelbliche, undentlich

krystallinische, an der Luft zerfliefsende Masse, leicht in Wasser, Weingeist und wässeriger Kalilauge (nicht in concentrirter) löslich, von schwach salzigem, etwas alkalischem und bitterlichem Geschmack, und geröthete Lackmustinktur bläuend. Erhitzt schmilzt die Verbindung, und nimmt, ehe Verkohlung eintritt, jene (schon früher erwähnte) intensiv rothe Färbung an. Durch Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure wird die aufgelöste Verbindung schon ohne Anwendung von Wärme, schneller jedoch durch Erhitzen, zersetzt, und Santonin in mehr oder weniger deutlichen Krystallen (je nach der Temperatur und Concentration der Flüssigkeit) ausgeschieden. Essigsäure zersetzt die Verbindung schwieriger, so dafs eine verdünnte Lösung von Santoninkali kalt mit Essigsäure versetzt, erst nach mehreren Tagen Santonin ausscheidet. — Wird eine wässerige Lösung von neutralem Santoninkali einige Minuten lang gekocht, so zersetzt sich ein Theil der Verbindung, und nach dem Erkalten findet man Krystalle ausgeschieden, die sich wie reines Santonin verhalten. Diese Eigenschaft, sich in der Hitze zu zersetzen, kommt allen Santoninverbindungen, in hohem Grade besonders den der meisten schweren Metalloxyde zu, und wird bei jenen Verbindungen selbst genauer angegeben werden.

Eine sehr interessante Erscheinung bietet sich dar, wenn man, um die Verbindung des in Wasser äufserst schwerlöslichen Santonins mit Kali zu beschleunigen, dem Gemenge ein wenig Weingeist zusetzt. In dem Maafse als sich das Santonin auflöst und die Verbindung vor sich geht, nimmt die Flüssigkeit eine höchst lebhafte, rein carminrothe Färbung an, die um so intensiver erscheint, je mehr Santonin im Verhältnifs zur Flüssigkeit in Verbindung geht, und je schneller letztere erfolgt. Sobald die Verbindung geschehen, verschwindet diese Färbung gänzlich, und das entstandene Santoninkali ist ganz mit dem ohne Alkohol erhaltenen identisch. Die während der Verbindung eintretende Färbung

konnte auf keine Weise ohne Alkohol erhalten werden, und nur bei Anwendung von concentrirter Kalilauge nahm öfters die sich bildende aufschwimmende Verbindung eine undeutlich röthliche Farbe an, die jedoch bei Zusatz von Wasser sogleich verschwand. Auch ohne Anwendung von Wärme entsteht diese Farbenerscheinung, wenn einer alkoholischen Santoninlösung Aetzkali zugesetzt wird.

Dieselbe Erscheinung findet, bei Anwesenheit von Alkohol, bei Vereinigung des Santonins mit allen Basen statt, mit denen es sich direct verbinden läfst.

Santonin und Natron. Das Santoninnatron erhält man wie die Kaliverbindung, am besten, indem man einfach kohlensaures Natron mit Santonin und wässerigem Weingeist kocht, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden, dann zur Trockne verdunstet, in wenig kaltem Wasser auflöst (zur Entfernung des vielleicht der Verbindung entgangenen Santonins), die filtrirte Lösung abermals zur Trockne bringt, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, und die Lösung verdunsten läfst. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung legt sich die Verbindung in stark seidenglänzenden, strahlig gruppirten Nadeln an die Seitenwände des Gefäfses an; aus einer concentrirten wässerigen Lösung krystallisirt sie in zu Büscheln vereinigten farblosen durchsichtigen Prismen. Sie bleibt dem Sonnenlicht ausgesetzt unverändert weifs, reagirt alkalisch, und verhält sich hinsichtlich des Geschmacks, der Löslichkeit, und andern Eigenschaften ganz der Kaliverbindung analog.

Santonin und Ammoniak. Erhitzt man Santonin mit Aetzammoniak und etwas Weingeist, so bemerkt man eine schwache rothe Färbung, und die nach dem Erkalten filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz einer Säure nach einiger Zeit Santonin aus. Die Verwandtschaft ist jedoch nur gering, und es geht selbst bei grofsem Ueberschufs von Ammoniak nur eine geringe Menge Santonin in Verbindung. Durch Kochen wird

sie leicht zersetzt, das Ammoniak entweicht und Santonin scheidet sich aus.

Santonin und Kalkerde. Man stellt den Santoninkalk dar, indem man Aetzkalkhydrat und Santonin mit wässerigem Weingeist bis zum Verschwinden der entstehenden Färbung kocht, abdampft, in Wasser auflöst, filtrirt, in die filtrirte Lösung so lange einen Strom von Kohlensäure leitet, bis kein Niederschlag mehr entsteht, vom kohlensauren Kalk abfiltrirt, die Flüssigkeit erhitzt, um den doppelt kohlensauren Kalk zu zersetzen, nochmals filtrirt und verdunstet. — Die Verbindung scheidet sich bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung als lange seidenglänzende Nadeln an den Seitenwänden des Gefäfses, und in sternförmig vereinigten auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus; bei weiterer Concentration gesteht die Flüssigkeit endlich zu einer aus kleinen Nadeln bestehenden weifsen Masse. Sie färbt sich nicht im Sonnenlicht, reagirt schwach alkalisch, schmeckt schwach salzig und bitterlich, zerfliefst nicht an der Luft, löst sich aber ziemlich leicht in Wasser (in heifsem nur wenig mehr als in kaltem) und wässerigem Weingeist, schwieriger in Alkohol, wird, wie die obigen Verbindungen, leicht durch Salpeter-, Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure, schwieriger durch Essigsäure zersetzt, und nicht durch einen Strom von Kohlensäure, leicht aber durch kohlensaure Alkalien, unter Bildung von kohlensaurem Kalk und Santoninkali gefällt. Wird die wässerige Lösung von Santoninkalk eine Zeitlang gekocht, so erleidet er theilweise Zersetzung, und nach dem Erkalten findet man Krystalle von Santonin und eine geringe Menge kohlensauren Kalk ausgeschieden. Wird die filtrirte Lösung von Neuem gekocht, so zersetzt sich abermals ein Theil der Verbindung u. s. f. — Trocken erhitzt zeigt diese Verbindung dieselbe Färbung wie Kali und Natron. — Aus kohlensaurem Kalk treibt Santonin die Kohlensäure nicht aus, bringt also auch mit kohlensaurem Kalk und wässerigem Weingeist erhitzt, keine rothe Färbung hervor. Wohl aber

Digitized by Google

entsteht mit kohlensaurem Kalk trocken erhitzt, die bekannte Reaction.

Santonin und Baryt. Der Santoninbaryt wird ganz dargestellt wie Santoninkalk, und verhält sich letzterem ganz analog.

Santonin und Talkerde. Wird gebrannte Magnesia mit wässerigem Weingeist und Santonin erhitzt, so entsteht eine sehr schwache rothe Färbung; dampft man zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit wenig kaltem Wasser aus, filtrirt und setzt eine Säure zu, so scheiden sich nach einiger Zeit Santoninkrystalle aus. Santoninkali gibt, aufgelöst, mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia keine Trübung. — Trocken mit Santonin erhitzt geben sowohl gebrannte als kohlensaure Magnesia die rothe Färbung.

Santonin und Thonerde. Lassen sich auf directem Wege nicht mit einander verbinden. Eine Auflösung von Santoninkali gibt mit neutraler schwefelsaurer Thonerdelösung einen weifsen Niederschlag von Santoninthonerde, der sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst. Beim Erhitzen trübt sich diese Auflösung, und Thonerde und Santonin scheiden sich aus. Santoninthonerde ist in Weingeist löslich, schmilzt, trocken erhitzt, zeigt aber keine rothe Färbung.

Santonin und Zinkoxyd. Santoninkalilösung wird, hinlänglich verdünnt, durch eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd nicht getrübt, eine concentrirte Lösung gibt einen flockigen weifsen, in Wasser leichtlöslichen Niederschlag. Die wässerige Lösung wird beim Erhitzen vollständig zersetzt, Zinkoxydhydrat, und nach dem Erkalten Krystalle von Santonin ausscheidend. Die Verbindung ist ferner in Alkohol löslich, und schmilzt in der Hitze, sich röthend. Auch Zinkoxyd und Santonin geben erhitzt die rothe Färbung.

Santonin und Bleioxyd. Durch Fällen einer Santoninkalilösung mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Das Santoninbleioxyd scheidet sich als flockige, in

kaltem Wasser fast unlösliche, in heifsem etwas löslichere, aus feinen seidenglänzenden Nadeln bestehenden Masse aus. Mit einem Ueberschufs von essigsaurem Blei gekocht, löst sich die Verbindung durch Bildung von basisch essigsaurem Bleioxyd vollständig auf, und nach hinlänglichem Kochen scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit reines Santonin aus. — In Alkohol ist das Santoninbleioxyd ebenfalls löslich, in heifsem löslicher als in kaltem, aus ersterem beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln krystallisirend. Durch Kochen mit Wasser ebenfalls, doch schwierig, zersetzbar; nur nach sehr anhaltendem Kochen schied die heifs filtrirte Flüssigkeit einige Santoninkrystalle aus. — Die Verbindung schmilzt und röthet sich in der Hitze.

Santonin und Eisenoxydul. Santoninkali gibt aufgelöst mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen weifsen feinzertheilten, in Wasser unlöslichen, an der Luft bald gelb werdenden Niederschlag; beim Erhitzen der Flüssigkeit zersetzt er sich, grünlichbraune Flocken und nach dem Erkalten Santonin ausscheidend.

Santonin und Eisenoxyd. Eine Auflösung von Santoninkali gibt mit Eisenchlorid einen isabellgelben, in Wasser unlöslichen, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Er löst sich leicht in Alkohol, und zersetzt sich beim Erhitzen der Auflösung, Flocken von Eisenoxyd ausscheidend.

Santonin und Kupferoxyd. Verdünnte Santoninkalilösung wird durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd nicht getrübt; eine concentrirte Lösung gibt sogleich einen flockigen blafsblauen, in Alkohol und Wasser löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen der Lösung zersetzt sich die Verbindung, Kupferoxyd und Santonin ausscheidend.

Santonin und Quecksilberoxydul. Santoninkali gibt aufgelöst mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weifsen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Mit

Digitized by Google

Wasser erhitzt wird der Niederschlag schnell zersetzt, Santonin und Quecksilberoxydul ausscheidend.

Santonin und Quecksilberoxyd. Eine verdünnte Santoninkalilösung wird durch Sublimatlösung nicht gefällt; concentrirte gibt einen weifsen, äufserst leicht in Wasser, auch in Alkohol löslichen Niederschlag. Durch anhaltendes Kochen der Lösung wird die Verbindung zersetzt, und Santonin und Quecksilberoxyd ausgeschieden.

Santonin und Silberoxyd. Santoninkalilösung gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen, in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag. Die wässerige Lösung wird beim Erhitzen zersetzt, Silberoxyd und nach dem Erkalten Santonin ausscheidend.

Verhalten des Santonins gegen mehrere andere Reagentien. Die kochend heifse wässerige Lösung von Santonin gab mit einer Auflösung folgender Reagentien keine Reaction: Platinchlorid, Goldchlorid, salpeters. Silberoxyd, Quecksilberchlorid, salpeters. Quecksilberoxydul, schwefels. Kupferoxyd, Eisenchlorid, Kaliumeisencyanür und -cyanid, Zinnchlorür, Brechweinstein, schwefels. Magnesia, Chlorbaryum, phosphors. Natron, Salmiak, Iodkalium, chromsaur. Kali, Schwefelwasserstoff, Iodsäure, Weinsteinsäure, Oxalsäure, Gallussäure, Thierleimlösung (Hausenblaselösung). — Auch wirkte keins dieser Reagentien merklich auflösend, und das Santonin schied sich beim Erkalten aller Lösungen fast gleichzeitig und unverändert aus. — Wird aber eine heifse wässerige Lösung von Santonin mit einem wässerigen Galläpfelauszug versetzt, so trübt sich beim Erkalten die Flüssigkeit, und es sondern sich gelbe, in Weingeist lösliche Flocken ab.

Ueber das Gelbwerden des Santonins am Sonnenlicht und zwei (isomerische?) Modificationen dieses Stoffes.

Ich habe schon oben angeführt, dafs das Santonin die Eigenschaft besitzt, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, gelb zu

werden. Um sowohl die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, als auch das gelbe Santonin selbst nach seinem chemischen Verhalten noch näher kennen zu lernen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an (deren Resultate ich nachstehend mittheile), die jedoch leider, aus Mangel an Stoff, bis jetzt noch nicht so weit ausgedehnt werden konnten, als es nöthig ist, um über das Wesen jener interessanten Erscheinung genügenden Aufschluſs zu erhalten.

Das Santonin wird sowohl durch den unzerlegten, als durch den blauen und violetten Strahl gefärbt (ersterer wirkt stärker als die gefärbten Strahlen); der gelbe, grüne und rothe bringen nicht die mindeste Veränderung hervor. Am Tageslicht, den directen Strahlen der Sonne entzogen, wird das Santonin ebenfalls, doch weit langsamer gefärbt. Die Färbung geht ferner gleich gut von Statten in atmosphärischer Luft, im luftleeren Raum (Toricelli'sche Leere), unter Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Säuren und Alkalien. Die Farbe erscheint anfangs schwefelgelb, und steigert sich allmählig bis zum Goldgelb. Während dem Gelbwerden zerspringen die Krystalle in kleine Stücke, die dabei oft weit umhergeschleudert werden. Geschmolzenes Santonin wird ebenfalls gelb, und erhält dabei eine Menge kleine Risse. — Wird dieses gelbe Santonin mit Weingeist und einem Alkali erhitzt, um die Verbindung herzustellen, so tritt, während dieselbe vor sich geht, nicht jene intensiv *rothe*, sondern eine rein *gelbe* Farbe ein, die ebenfalls, jedoch sehr langsam wieder verschwindet. (Auch ohne Zusatz von Weingeist tritt diese gelbe Farbe bei der Verbindung mit Alkalien ein.) War das Santonin nicht lange genug den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit röthlichgelb, geht aber bald durch schnelles Verschwinden der rothen, in die rein gelbe Farbe über. — Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit kommt die erzeugte Verbindung ganz mit jener überein, die mit weiſsem Santonin dargestellt ist, und scheidet auf Zusatz einer Säure Krystalle

aus, die sich wieder mit Alkalien unter rother Färbung verbinden, und sich ganz wie das ursprüngliche weifse Santonin verhalten. Das gelbe Santonin, wenn es bis zur völligen Umwandlung der Sonne ausgesetzt war, gibt auch mit Alkalien erhitzt nicht jene rothe, sondern nur eine bräunliche Färbung, die jedoch, wenn das Santonin nicht vollkommen gelb geworden, stets mit roth gemischt erscheint. — Wird das gelbe Santonin in Alkohol (oder irgend einem andern Lösungsmittel) gelöst, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung in Kurzem, und das Santonin krystallisirt beim Erkalten oder Abrauchen in farblosen Prismen, die im Aeussern ganz dem ursprünglichen Stoffe gleichkommen. Keineswegs sind aber diese beiden Stoffe identisch, sondern das durch Umkrystallisiren entfärbte Santonin ist seinem chemischen Verhalten nach ganz dem gelben gleich; es vereinigt sich mit Alkalien unter gelber Farbenerscheinung, und gibt mit Alkalien erhitzt keine rothe, sondern braune oder rothbraune Farbe. Aus seinen Verbindungen durch Säuren geschieden, tritt es jedoch wieder mit ursprünglichen Eigenschaften auf.

Zur Bezeichnung dieser drei Modificationen desselben Stoffes halte ich, so lange bis ihre innere Beschaffenheit näher erforscht ist, für zweckmäfsig, sich (nach Berzelius Vorschlag, s. Poggend. XXVIII. S. 396) der Anfangsbuchstaben des Alphabets zu bedienen, so dafs Modificat. A das weifse sich mit Alkalien unter rother Färbung verbindende, Modificat. B das am Sonnenlicht gelb gewordene, und Modificat. C das weifse bei Verbindung mit Basen eine gelbe Farbe hervorbringende bezeichnet.

Bereitungsart.

Man zieht eine Mischung aus 4 Theilen gröblich zerstofsenem levantischem Wurmsaamen mit 1 ½ Theilen trockenem Aetzkalkhydrat bei Digestionswärme dreimal, jedesmal mit 16 bis 20 Theilen gemeinem Branntwein (0,93 bis 0,94

spec. Gew.) aus, und destillirt von den vereinigten weingelben Auszügen so viel Flüssigkeit ab, dafs 12 bis 16 Theile Rückstand bleiben. Diesen läfst man erkalten, filtrirt vom entstandenen Bodensatz ab, engt die filtrirte Lösung noch bis zur Hälfte ein, fügt so viel Essigsäure hinzu, dafs dieselbe deutlich vorwaltet, läfst die Flüssigkeit damit einige Minuten lang kochen, und stellt zum Erkalten hin. Man findet das Santonin an den Seitenwänden und am Boden des Gefäfses in grofsen meist federartigen Krystallen ausgeschieden, noch verunreinigt mit einer braunen harzigen Substanz, die ebenfalls an Kalk gebunden, den Santoninkalk begleitet. Bevor man zur weitern Reinigung schreitet, wird aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit noch Santonin gewonnen, indem man dieselbe bis zur Syrupsdicke abraucht, und mit kaltem Wasser verdünnt, wodurch ein flockiger, mit Santoninkrystallen untermengter Niederschlag entsteht. Diesen, nebst dem übrigen unreinen Santonin reibt man jetzt mit möglichst wenig kaltem Alkohol an, bis sich alle harzige Materie vollständig gelöst hat, bringt das Ganze auf ein Filter, und wäscht das Santonin mit kleinen Portionen kaltem Alkohol so lange aus, bis letzterer fast farblos abfliefst. Den Inhalt des Filters löst man in der 8- bis 10fachen Menge 80procent. siedendem Alkohol auf, setzt etwas Thierkohle hinzu, filtrirt heifs, und läfst langsam erkalten. Man findet das Santonin in blendendweifsen verworrenen oder zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt, die von der Mutterlauge getrennt, getrocknet, und vor dem Zutritt des Lichts geschützt aufbewahrt werden. Um aus dem dunkelgefärbten, viel Harz und wenig Santonin enthaltenden Alkohol, womit das Santonin ausgewaschen wurde, letzteres zu gewinnen, verdunstet man den Alkohol, löst den Rückstand mit Hülfe der Wärme in Aetzkalilauge, verdünnt die Lösung mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser, und setzt nach völligem Erkalten so viel Essigsäure zu, dafs dieselbe deutlich vorwaltet. Das Harz scheidet sich sogleich aus, während

Digitized by

das Santonin noch gelöst bleibt. Man filtrirt vom Harze ab, engt die Flüssigkeit noch etwas ein, erhält sie dann einige Minuten im Kochen, und läfst erkalten. Zur Reinigung des zuletzt erhaltenen Santonins kann man die Mutterlauge des reinen verwenden. — Die Ausbeute an Santonin blieb sich ziemlich gleich, und betrug 1,8 bis 1,9 Procent. (Aus dem Pfund Saamen 2⅓ bis 2½ Drachmen Santonin.)

Ueber die freie, im Wurmsaamen enthaltene Säure.

Schon ein kalter wässeriger Auszug von Wurmsaamen reagirt merklich sauer. Kahler gibt (Brand. Arch. XXXV. S. 218) an, dafs er durch Behandlung des ätherischen Auszugs von Wurmsaamen mit Wasser eine farblose krystallisirbare und mit Kali ein krystallisirbares Salz gebende Säure dargestellt habe, über die mir jedoch keine näheren Angaben bekannt sind. Bei Wiederholung des Versuchs erhielt ich allerdings eine sehr saure Flüssigkeit, die aufser einer Säure noch ein wenig harzige Materie aufgelöst enthielt, aus der ich jedoch keine krystallinische Substanz darzustellen vermochte. Der Umstand, dafs nach dem Abrauchen der sauren Flüssigkeit und Wiederauflösen des Rückstandes die Säure bedeutend schwächer erschien, liefs mich glauben, dafs letztere wohl flüchtiger Natur sey, und ich hatte bald darauf Gelegenheit, mir hierüber Gewifsheit zu verschaffen, als eine bedeutende, zur Santoninbereitung bestimmte Quantität Wurmsaamen mit Wasser der Destillation unterworfen wurde, um das ätherische Oel zu gewinnen. Das mit dem Oel übergehende Wasser reagirte sehr sauer; es wurde vom Oel getrennt, mit einfach kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne abgeraucht, und in einer kleinen Retorte mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat von stechend saurem, doch noch sehr an den des äther. Oels erinnernden Geruch, wurde jetzt nochmals mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Auflösung mit thierischer Kohle behan-

delt, filtrirt und krystallisirt, die Krystalle geschmolzen, und nochmals mit Phosphorsäure destillirt. Die Säure hatte jetzt vollkommenen Geruch und Geschmack der Essigsäure, mit einer unmerklichen Beimischung. Mit Kali bildete die Säure ein leicht zerfliefsliches, mit Natron ein in farblosen durchsichtigen, an der Luft verwitternden Säulen krystallisirendes Salz, welches in der Hitze erst in seinem Krystallwasser schmilzt, dann fest wird, als wasserfreies schmilzt und nach dem Erkalten eine perlglänzende krystallinische Masse darstellt. Mit Baryt ein krystallisirbares, an der Luft verwitterndes Salz. Eine Auflösung des Kalisalzes gab ferner mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd weifse krystallinische Niederschläge; und die Säure mit Quecksilberoxyd im Ueberschufs gekocht, lieferte beim Erkalten der heifs filtrirten Lösung kleine weifse Nadeln von Oxydsalz.

Da mir bei allen diesen Versuchen keine Erscheinung aufstiefs, die nicht auch die Essigsäure hervorbringt, so scheint mir die Identität dieser beiden Säuren kaum noch zu bezweifeln. *)

Nachtrag der Redaction.

Die Analyse des Santonins ist von Herrn Ettling in meinem Laboratorium angestellt worden; er hat durch Verbrennung von geschmolzenem Santonin folgende Zahlen erhalten:

I. 0,367 lieferten 0,247 Wasser und 0,978 Kohlensäure
II. 0,284 » 0,191 » » 0,750 »

*) Mein Sohn hat auch eine Elementaranalyse des Santonins wiederholt angestellt, und seine erhaltenen Resultate stimmen ziemlich genau mit denen zusammen, die mein verehrter Freund Liebig erhalten, und die Güte hatte, mir schriftlich mitzutheilen.

Dr. J. B. Trommsdorff d. Vater.

Digitized by Google

dies gibt in 100 Theilen:

I.	II.	
73,6856	73,02175	Kohlenstoff
7,4780	7,47258	Wasserstoff
18,8364	19,50566	Sauerstoff
100,0000	100,0000	

In einer früheren Analyse, welche durch einen Rechnungsfehler in Geiger's Handbuch 4te Aufl. S. 928. unrichtig angegeben worden ist, habe ich in 100 Theilen erhalten:

73,509	Kohlenstoff
7,466	Wasserstoff
19,025	Sauerstoff
100	

Zwei andere Analysen, welche von Herrn Laubenheimer ebenfalls in meinem Laboratorium angestellt worden sind, stimmten ganz vollkommen mit dem eben angeführten überein. Die einfachste Formel für die theoretische Zusammensetzung des Santonins ist $C_5 H_6 O$, entsprechend in 100 Theilen:

5 At. C	= 382,185	73,63
6 » H	= 37,434	7,21
1 » O	= 100,000	19,16
	519,610	100

Das Atomgewicht, aus der Kalkverbindung bestimmt, ist 6596; Herr Laubenheimer erhielt nämlich aus 0,319 santoninsaurem Kalk 0,029 kohlensauren. Darnach ist das Atomgewicht des Santonins 12 Mal grösser, als die Formel anzeigt. Das Santonin röthet übrigens nach der Beobachtung des Herrn Ettling, wenn es in Weingeist gelöst ist, das Lackmuspapier und scheint seinem ganzen Verhalten nach eine fette Säure zu seyn.

J. L.

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmacognosie.

Chloris medica

oder

Uebersicht der Arzneipflanzen nach ihrer geographischen Vertheilung und nach ihren Heilkräften.

Ein botanischer Versuch

vom

Professor Dierbach.

(Fortsetzung der Bd. XXVII. S. 145. des n. Trommsdorff'schen Journals abgebrochenen Abhandlung.) *)

ZEHNTER ABSCHNITT.

Arzneipflanzen des nördlichen Amerika.

Wenden wir uns nun von dem alten Continente hinüber auf die westliche Halbkugel der Erde, so finden wir zwar eine auffallende und leicht bemerkbare Verschiedenheit der Vegetation, aber auch bei näherer Betrachtung wieder manche Annäherungspunkte, überall aber die gleiche Fürsorge der Natur, die unter allen Himmelsstrichen mit freigebiger Hand ihre nährende und heilende Gaben spendet.

Mit Ausschluſs der arktischen Regionen umfaſst dieser Abschnitt Canada, die vereinigten Staaten, Californien, Neufundland, die bermudischen Inseln u. s. w., eine sehr groſse Strecke, deren nördlichsten Striche noch bedeutend kalt, die südlichsten aber schon ein recht warmes Klima haben, so daſs eine groſse Mannichfaltigkeit der Vegetation hier nicht mangeln kann, und ungefähr das gleiche Verhältniſs statt-

---

*) Wir theilen die Fortsetzung dieser Abhandlung besonders auch im Interesse der Besitzer des mit den Annalen nun vereinigten Trommsdorffschen Journals mit. D. R.

Digitized by

findet, auf welches schon früher in Hinsicht des nördlichen und südlichen Europa's hingewiesen worden ist.

Die ursprünglichen Einwohner von Nord-Amerika sind jetzt fast gänzlich aus ihren alten Wohnsitzen verdrängt, und Ankömmlinge aus Europa an ihre Stelle getreten, die, die Kenntnisse des alten Continents mit sich hinüber nehmend, bald die Reichthümer des neuen Landes erforschten, und auch seine Heilpflanzen näher prüften, so dafs es jetzt einen von Europa fast unabhängigen und eigenen Arzneischatz aufzuweisen hat, und es kaum mehr nöthig ist, der Analogie nach neue Heilpflanzen aufzusuchen, so viel Stoff dazu auch vorhanden wäre. —

Dagegen ist Europa dem neuen Continente zinsbar geworden, und alle unsere Apotheken bewahren manche Heilpflanzen auf, die dem nördlichen Amerika angehören. Man erinnere sich an die Senega, Serpentaria, an das Sassafras, Rhus Toxicodendron und so manche andere, die unsere Aerzte täglich zu verordnen pflegen.

§. 88.

Amerikanische Ceres.

Als die Europäer im nördlichen Amerika sich ansiedelten, versäumten sie nicht, auch die im Vaterlande gebräuchlichen Cerealien mit sich über den atlantischen Ocean zu nehmen, und die Cultur derselben so zu betreiben, wie sie es vorher gewohnt waren. Dies ist offenbar die Ursache, warum man sich wenig bemühte, einheimische Gräser kennen zu lernen, deren Saamen als Brodfrucht dienen könnten; doch ist in dieser Hinsicht die in Californien einheimische *Zea hirta Balbis* (Annales des Sc. natur. Juin 1829. p. 156) zu nennen, so wie die *Zizania aquatica Lamb.* oder Zizania palustis L., die in den grofsen Seen des nördlichen Europa einheimisch, auch bei uns zur Cultur empfohlen wurde, und wohl am besten mit dem deutschen Mannagras (Festuca fluitans L.) zu vergleichen ist, da beide nur an wasserreichen

Orten gedeihen. Noch besitzt das nördliche Amerika einige verwandte Arten dieser Gattung, wie Zizania fluitans Michaux und Z. miliacea M., die im südlichen Carolina wild wächst. Von *Arundo gigantea Walter* oder Ludolfia macrosperma dienen die mehligen Saamen den Indianern zur Nahrung.

Otto v. Kotzebue *) redet von einem *wilden Roggen*, der in Californien in der Nähe der russischen Niederlassung, Ross genannt, in grofsem Ueberflusse wachse. Wenn er reif ist, zünden ihn die Indianer an, das Stroh verbrennt und die gerösteten Körner bleiben übrig. Diese werden dann zusammengescharrt und mit Eicheln vermischt, ohne alle weitere Zubereitung gegessen.

Auch an Hülsenfrüchten, die zur Nahrung tauglich seyn möchten, mangelt es nicht. Nordamerika besitzt eigene Arten von Phaseolus, Dolichos, Lupinus u. s. w., unter welchen nur *Lupinus perennis L.* (Kolb Bromatologie S. 366) und *Lupinus littoralis Douglas* **) hier eine Stelle finden mögen. Von der ersten werden die Saamen, von der letzten die Wurzel als Nahrungsmittel benutzt; sie ist das *Süfsholz*, von welchem die Reisenden reden, die die Nordwestküste von Amerika besuchten. Zu den efsbaren Wurzeln gehört auch die in Carolina einheimische *Jatropha stimulosa*, radice filipendulo-tuberosa, tuberibus subcylindraceis edulibus. Michaux 2. 216.

Wie der Bewohner Ostindiens seine prachtvollen Nymphäen benutzt, so der Nordamerikaner die gewifs nur weniger schönen seiner grofsen Seen, wie *Nelumbium luteum Wildenow*, die Linné selbst nur für eine Varietät von Nymphaea Nelumbo ansah, und *Nelumbium codophyllum Rafinesque*, die sich in den Seen von Louisiana vorfindet, u. s. w.

Die in unsern Gärten als Zierpflanze öfters gezogene *Glycine Apios L.* darf nicht übergangen werden, da ihre

---

*) Reise um die Welt. Weimar 1830. Bd. 2. S. 69.

**) Bulletin des Scienc. naturelles. Juillet 1829. p. 75.

Digitized by Google

Wurzelknollen sowohl als die Saamen zur Nahrung dienen; von *Helianthus strumosus L.* werden die wie Rüben schmeckende Wurzeln gegessen. Noch manche andere Wurzeln bereiten die ursprünglichen Einwohner jener Gegenden zur Speise zu, wie die von *Anthericum esculentum Spr.* oder Phalangium Quamash Pursh, *Psoralea esculenta Pursh* und andere.

Als *erweichende,* besänftigende, lindernde und zugleich oft nährende Mittel sind zu nennen:

Tiaridium indicum Lehmann.

Hibiscus virginicus L. H. scaber Michaux. H. moscheutos. H. palustris L. H. incanus W. H. militaris Cavanilles. H. grandifolius Michaux.

Malva caroliniana L.

Linum striatum Walter. L. rigidum Pursh. L. virginianum L.

Amaranthus albus L. A. lividus L. A. hecticus Willd. A. hypochondriacus L.

Trigonella americana Nuttall.

Melilotus officinalis Lamark.

An Orchideen, die eine brauchbare Salep liefern könnten, hat Nordamerika keinen Mangel, nur gehören die dort einheimischen Orchides meistens zu der Gattung Habenaria der neueren Botaniker, wie:

Orchis dilatata Pursh. O. virescens Willdenow. O. huronensis Nutt. O. integra Nutt. O. nivea Nutt. O. clavellata Michaux. O. obsoleta W. O. orbiculata P. O. bracteata Willd. O. tridentata Willd., und viele andere.

Nymphaea odorata.

§. 89.

Amerikanische Pomona.

Wie die Getreidearten und andere Nahrungspflanzen, wanderten auch die in Europa cultivirten Obstbäume nach dem neuen Continente, so zwar, dafs so ziemlich alle unsere

Obstsorten jetzt im nördlichen Amerika anzutreffen sind, besonders dürften Carolina und Florida grofsentheils die ganze Pomona und selbst die Hesperiden Italiens, Spaniens und des südlichen Frankreichs aufzuweisen haben, aber es mangelt auch nicht an einheimischen Früchten, die dem umsichtigen Arzte Dienste leisten könnten, und deren einige hier genannt werden müssen:

Ribes stamineum Smith. R. oxyacanthoides L. R. ferox Smith. R. lacustre Poiret. R. Menziesii Pursh. R. speciosum Pursh. R. rotundifolium Michaux. R. hirtellum M. R. gracile Michaux. R. Cynosbati L. R. triflorum Willd. R. resinosum Pursh u. s. w.

Berberis canadensis Mill., unserm gemeinen Saurach sehr nahe verwandt.

Vaccinium arboreum Michaux. V. dumosum Andr. V. venustum Aiton. V. erythrocarpon Michaux. V. amoenum Aiton und andere. Besonders aber ist V. corymbosum L. zu nennen, dessen Beeren ganz die Stelle unserer Heidelbeeren vertreten.

Andromeda arborea L.

Cerasus pumila Michaux. C. pygmaea Loisel. C. nigra Loisel. C. borealis Mich. C. depressa Pursh. C. hyemalis Mich. u. s. w.

Rubus strigosus Michaux. R. occidentalis L. R. flagellaris Willd. R. spectabilis Pursh. R. setosus Bigelow. R. argutus Link. R. canadensis L. R. floridus Trattinick. R. odoratus L. und andere.

Fragaria elatior Ehrh. F. virginiana Miller.

Pyrus coronaria L. P. angustifolia Aiton.

Sorbus americana Pursh.

Crataegus pyrifolia Lamark.

Aronia arbutifolia Persoon.

Vitis Labrusca L. Besonders interessant von dieser Art ist deren Varietas Isabella, sie ist wegen der Menge und Güte ihrer Früchte in Long Island berühmt. Man

macht aus derselben in Nordamerika bereits Wein, der wegen seiner Güte daselbst im Rufe stehen soll. *)

Vitis aestivalis Michaux. V. cordifolia Michaux. V. riparia Mich. V. rotundifolia Michaux u. s. w.

Otto v. Kotzebue redet von wilden Weinreben, die überall an den Ufern des Flusses Sacramento in Californien wachsen, und wie Unkraut wuchern. Die Trauben werden sehr grofs, die Beeren aber sind klein, wie Erbsen, sehr süfs, und von angenehmem Geschmack. Die Reisenden afsen viel davon und sie bekamen ihnen sehr wohl. Auch die Indianer sollen sie sehr gern essen. **)

Carya alba Nuttall. oder Juglans alba Michaux. C. olivaeformis Nuttall.

Juglans exaltata Bartram. (Shell Barked Hiccory.)

Die kochk. Indianer zerstofsen die Früchte, werfen sie in kochendes Wasser, giefsen dieses nachher durch einen feinen Durchschlag, und erhalten so die Hiccory-Milch. Diese ist so süfs, und fett wie frische Sahne, und wird von ihnen bei der Zubereitung der meisten Speisen, hauptsächlich zu ihrem Homony und Kornkuchen gebraucht.

Castanea pumila Michaux. Chineapin.

Corylus humilis Willd. C. americana Mich. C. rostrata Aiton.

Nyssa coccinea Bartram. Die Frucht heifst die Ogihtsche Citrone, da sie sehr sauer ist, die Gröfse der Citrone besitzt, und auch oft statt derselben gebraucht wird. Uebrigens sind diese Früchte scharlachroth.

Yucca gloriosa L. Die Frucht hat die Gestalt und Gröfse einer dünnen Gurke; reif ist sie dunkel purpurfarben,

---

*) Dingler polytechnisches Journal Bd. 43. S. 319.

**) Reise um die Welt Bd. 2. S. 78.

Wegen der amerikanischen Trauben ist besonders ein Aufsatz nachzusehen, aus Flind's Valley of the Mississipi entlehnt, in Hesperus 1828. S. 446, betitelt: Der Arakausas, seine Trauben- und Cypressen-Sümpfe.

von einem angenehmen gewürzhaften, doch etwas bittern Geschmack. Man ifst diese Frucht sehr oft, aber übermäfsig genossen wirkt sie als ein starkes Abführungsmittel.

Asimina grandiflora Dunal (Annona indica Bartram). Hat eine Frucht von der Gröfse und Gestalt einer kleinen Gurke. Ihr Fleisch ist gelb, von der Consistenz einer harten Eier-Crême, dabei sehr wohlschmeckend und gesund. Die Frucht von Asimina triloba wird nach Duhamel in Carolina mit Zucker bestreut gegessen. — Man sehe über diese Frucht Botan. Literaturblätter Bd. 4. S. 345.

Sapindus marginatus Willdenow. Hat eine kleine, aber süfse Frucht, die angenehm schmeckt, wenn sie geröstet wird. Die Indianer ziehen ein Oel daraus, das sie zum Kochen des Reises und anderer Speisen gebrauchen. Auf Kohlen geröstet ifst man sie wie Kastanien. (Bartram.)

Hamamelis virginica L. Virginische Zuckernufs.

Morus rubra L. Virginische Maulbeere.

Quercus Phellos W. Q. Prinus W. Q. Castanea W. haben efsbare Saamen und ohne Zweifel noch mehrere andere Arten.

Diospyros virginiana L. Virginische Dattelpflaume. — Man sehe hierüber, so wie über D. Persimon, die Botan. Literaturblätter Bd. 4. S. 344.

§. 90.

Brech- und Purgirmittel.

Man hat deren in Nordamerika ziemlich viele kennen lernen, die aber in ihrer Wirkungsart sehr von einander abweichen und daher in concreten Fällen sorgfältig auszuwählen sind, zumal noch in Hinsicht der Form und Dosis grofse Vorsicht erheischen, was übrigens von allen diesen Mitteln gilt.

Digitized by

Trillium sessile L. T. cernuum L.

Medeola virginica L.

Veratrum viride Aiton. V. album Michaux.

Helonias dioica Pursh.

Erythronium americanum Kev. E. flavum.

Myrica cerifera W. M. carolinensis Willdenow seu M. pensylvanica H. Par.

Asclepias decumbens L. A. tuberosa L.

Apocynum androsemifolium L. A. cannabinum Aiton.

Baptisca tinctoria R. Brown. Sophora nach L. Podalyria nach Sims. Die Saamen erregen Brechen.

Robinia Pseud-Acacia L. Gemeiner Acacienbaum. Die Rinde erregt Brechen.

Asarum canadense L. Canadische Haselwurz. Sie scheint gelinder zu seyn, als die europäische und daher gröfsere Gaben der Wurzel als Brechmittel zu erfordern.

Euphorbia Ipecacuanha L. E. corollata L.

Gillenia trifoliata Moench oder Spiraea trifoliata L.

Gillenia stipulacea Nutall oder Spiraea stipulata Willdenow.

Triosteum perfoliatum Willd. T. angustifolium Vahl.

Sanguisorba canadensis Lamark.

Celastrus scandens Willdenow.

Isnardia alternifolia Decand. oder Ludwigia alternifolia L. Radix emetica, dicta Bowmann's root.

Ilex vomitoria Aiton oder Cassine Peragua L.

Stanleya pinnatifida Nuttall oder Cleome pinnata Pursh. Eine im obern Louisiana einheimische Kreuzblumenpflanze, die nach Nuttall ein heftiges Brechmittel ist, während James berichtet, man könne die Blätter als Kohl essen. Dies könnte ein Widerspruch scheinen, aber man erinnere sich, dafs schon im höchsten Alterthume die Saamen der Cruciferen als Brechmittel dienten, und zwar von Arten, deren Wurzel efsbar ist.

Lobelia inflata L.
Pyrola elliptica, et adfines species.

Purgantia.

Iris cristata Willd. I. virginica Thunberg. I. versicolor L.
Helonias lutea Sims oder Chamaelirium carolinianum Willdenow. Die Angaben über die Wirkung dieser scharfen Pflanze aus der Familie der Colchicaceen, die man selbst zur Gattung Veratrum rechnete, sind sehr verschieden; in kleinen Gaben soll sie ein Magenmittel seyn, die Würmer abtreiben, in gröfseren purgiren und Brechen erregen. Vergleicht man diese Angaben mit den bekannten Wirkungen des Colchicum und Veratrum, so wird man zugeben müssen, dafs alle diese Angaben unter gewissen Verhältnissen wahr seyn können.
Yucca gloriosa L.
Aletris farinosa Willdenow. Hier finden wir dasselbe Verhältnifs wie bei der Helonias; während einige Schriftsteller die Aletris unter die Purgirmittel rechnen, übertrifft nach Bigelow keine Pflanze deren Wurzel an Bitterkeit. Die Amerikaner betrachten sie als ein tonisches und Magenmittel. Denkt man an die verwandte Aloë, so löst sich auch dieses Räthsel leicht auf.
Juglans cathartica Michaux.
Gratiola aurea Mühlenb., und ohne Zweifel noch andere Arten dieser Gattung.
Cassia marylandica L.
Veronica virginica L.
Podophyllum peltatum L. P. montanum Raf.
Convolvulus panduratus L. Die Wurzel wirkt wie die Jalappe, nur etwas milder.
Ipomoea macrorhiza Michaux. Die Wurzel ist gleichfalls ein Purgirmittel.

Digitized by Google

§. 91.
Scharfe Mittel.

Wir haben wieder zuerst der sogenannten antiscorbutischen Pflanzen zu gedenken, woran es in Nordamerika nicht mangelt:

Nasturtium officinale R. Brown. Brunnenkresse.

Cardamine rhomboidea Dec. C. rotundifolia Mich. C. uniflora Michaux. C. pratensis L. C. pensylvanica Mühlenb.

Lepidium virginicum L. L. Menziesii Decand.

Cleome cuneifolia Mühlenb.

Scharfe Pflanzen von verschiedener, meistens höchst intensiver Wirkungsart sind:

Arum triphyllum L.

Orontium aquaticum L.

Dirca palustris L.

Rhus Toxicodendron L. Giftsumach (Handbuch S. 117).

Rudbeckia purpurea L. Hat eine sehr scharfe Wurzel.

Coreopsis Bidens L.

Zanthoxylum Clava Herculis Willd. Z. fraxineum Willd. Zahnwehbaum. Bertrambaum.

Nicotiana quadrivalvis Pursh.

Opuntia vulgaris Miller oder Cactus Opuntia L.

§. 92.
Auflösende, Schleim ausführende Mittel.

Es sind hier unter andern zu nennen:

Symplocarpus foetida Salisb.

Glycyrrhiza lepidota Nuttall. Die Wurzel verhält sich wie das europäische Süfsholz, nur ist sie in der Rinde etwas mehr bitter und widerlich.

Ilex Cassine Aiton.

Asclepias tuberosa L. Die Wurzel, welche man auch zu den Brechmitteln rechnet, heifst in Amerika Pleurisyroot und wird bei Lungenentzündungen und Pleuritis als ein vorzügliches Heilmittel gerühmt. Sie befördert

Digitized by Google

den Auswurf, die Hautausdünstung, wirkt auf den Stuhl u. s. w., je nach Umständen, Form und Dosis der Anwendung. (Pharmacop. universal. I. p. 290.)

Polygala Senega L. Klapperschlangenwurzel. (Handbuch S. 292.)

Polygala sanguinea L. P. paucifolia.

Adiantum pedatum L. Herba Capillorum Veneris canadensis.

Marrubium vulgare L.

Inula mariana L. I. gossypina Michaux. I. scabra Pursh. I. graminifolia Michaux.

Tussilago frigida L. Wird ganz wie bei uns der gemeine Huflattig gebraucht.

Als Hülfsmittel bei *phthisischen Leiden* lernte man in Nord-Amerika kennen:

Actaea racemosa L.

Brasenia peltata Pursh oder Hydropeltis purpurea Michaux, eine dem Froschbifs oder den Nymphäen ähnliche Pflanze.

Osmunda spectabilis Willdenow.

§. 93.

Diaphoretische und diuretische Mittel.

Es sind hier anzuführen:

Diaphoretica.

Sambucus canadensis L. S. pubens Michaux.

Tilia glabra Ventenat. T. laxiflora Michaux. T. pubescens Aiton. T. heterophylla Ventenat.

Eupatorium altissimum L. E. lanceolatum Willd. E. foeniculaceum W. E. hyssopifolium W. und andere.

Arnica fulgens Pursh. A. Claytoni Pursh.

Diuretica.

Allium canadense L.

Pancratium rotatum Ker. Wird wie die Meerzwiebel in Europa angewendet.

Sanguinaria canadensis L.

Digitized by Google

Heuchera americana L.

Asimina triloba Dunal oder Annona triloba L. Die Früchte sind diuretisch.

Callicarpa americana Lam. Hat diuretische Blätter und Beeren.

Erigeron heterophyllum Willd. oder Aster annus L. E. philadelphicum L.

Juniperus virginiana L. J. prostrata Michaux. J. bermudiana L.

Chimophila umbellata Nuttall. C. maculata Pursh. C. Menziesii Sprengel.

Podophyllum diphyllum L.

Als Mittel gegen *gichtische Leiden* sind brauchbar:

Cassine caroliniana Lamark.

Smilax tamnoides L.

Ilex Aquifolium L. I. opaca L. auch ein Amarum febrifugum.

Aconitum uncinatum L.

Ribes floridum Heritier oder R. pensylvanicum Lamark, von Linné nur für eine Varietät der schwarzen Johannistraube gehalten.

Teucrium virginicum L. T. canadense L.

Primula mistassinica Michaux.

Ledum latifolium Aiton.

Vaccinium Oxycoccos L. V. macrocarpon Aiton. V. hispidulum L.

Hypericum Kalmianum L. H. pyramidatum Aiton. H. macrocarpon Michaux.

Rhododendron maximum L. R. punctatum Andr. R. catawbiense Michaux.

Magnolia acuminata L. Tinctura spirituosa conorum usitata est.

Phytolacca decandra L. Succus baccarum (Zollikofer).

Bei *chronischen Hautkrankheiten* sind mit Nutzen anzuwenden:

Ruellia strepens L.

Ulmus americana L. U. alata Michaux. U. fulva M.

Viburnum cassinoides L. V. prunifolium L. V. pyrifolium Lamark. V. Oxycoccos Pursh und verwandte Arten.

Rumex persicarioides L.

Viola bicolor Pursh.

Kalmia latifolia L.

An Mitteln aus dem Pflanzenreiche, die *gegen Syphilis* empfohlen wurden, ist Amerika besonders reich; es sind hier zu nennen:

Lobelia syphilitica L. (Handbuch S. 78.)

Lonicera Diervilla L. oder Diervilla humilis Persoon.

Ceanothus americanus L.

Symphoria racemosa Pursh. Bois bleu nach James.

Zanthoxylum fraxineum Willd.

Aralia spinosa L. A. nudicaulis L.

Laurus Sassafras L. (Handbuch S. 155.)

Smilax Sassaparilla L. (Das. S. 393.) Smilax glauca Walt.

Menispermum canadense L. Die gelbe Wurzel ist in ihrem Vaterlande unter dem Namen Sassaparilla bekannt. (James).

Apocynum androsaemifolium L.

Stillingia sylvatica L.

§. 94.

Bittere und zusammenziehende Mittel.

Wir haben hier wieder wie gewöhnlich zu unterscheiden:

Vorzugsweise bittere.

Gentiana Catesbaei Walter. Kommt nach Rafinesque der Gentiana lutea ganz gleich. Sonst hat Nordamerika noch manche Enzian-Arten, wie G. quinqueflora Lam. G. linearis Fröhl. G. incarnata Sims. G. ochroleuca Fröhl. G. angustifolia Michaux. G. crinita Fr. G. acuta Mich. u. s. w.

Sabbatia paniculata Michaux oder Swertia difformis L.

Digitized by Google

Chironia lanceolata Walter, Frasera verticillata Rafin. Die bittere Wurzel ist der der Gentiana analog, soll aber frisch Purgiren und Erbrechen erregen.

Die amerikanische Columbowurzel soll von einer Frasera kommen, wahrscheinlich F. caroliniana Walter.

Subbatia angularis Pursh oder Chironia angularis L. Vertritt in Amerika die Stelle der Herba Centaurii minoris oder des Tausendguldenkrauts.

Menyanthes verna L.

Prinos verticillatus L.

Cephalanthus occidentalis L.

Coptis trifolia Salisb. oder Helleborus trifolius L. Anemone groenlandica Oeder und Coptis asplenifolia Sal. Ein rein bitteres Magenmittel.

Juglans amara Michaux.

Xanthorrhiza apiifolia Heritier.

Polygala rubella Willd. oder P. polygama Walter, die Polygala amara der Amerikaner.

Helenium autumnale L. Die Blätter ein tonicum amarum antifebrile, die Blumen ein Sternutatorium.

Aletris farinosa L. Siehe oben §. 90.

Erysimum asperum Decand. oder E. lanceolatum Pursh, auch Cheiranthus asper Nuttall. — Eine in allen ihren Theilen bittere Pflanze, deren Wurzel als Arznei benutzt wird. (James.)

Hydrastis canadensis L. Amarissima. Yellow root der Amerikaner.

Adstringirende.

Mit Uebergehung zahlreicher gerbestoffhaltiger Pflanzen, die in Europa gebräuchlich sind, mögen hier nur folgende stehen:

Cornus florida L. C. sericea Heritier. C. circinata Herit.

Comptonia asplenifolia Aiton oder Liquidambar asplenifolium L.

Spiraea tomentosa L.

Digitized by Google

Rubus hispidus L.

Euphorbia hypericifolia L. Die schwarze Petersilie oder Petersilienmilch, ist nach Zollikofer ein kräftiges adstringirendes Mittel. (Magaz. für Pharmac. Juni 1829. S. 159.)

Diospyros virginiana L.

Geranium maculatum L.

Geum virginicum L. G. album Gmelin oder Geum canadense Jacquin.

Heuchera villosa Michaux. H. americana L. oder H. viscida Pursh u. s. w. Rafinesque nennt noch Heuchera acerifolia, pulverulenta, squamosa, reniformis, glauca.

Symphoricarpos vulgaris Michaux oder Lonicera Symphoricarpos L.

Rhus Coriaria L. Gerberbaum (Handbuch S. 116). Rhus glabrum, nebst mehreren verwandten Arten.

Lycopus virginicus L.

Liatris pychnostachya Michaux. (Pine of the Prairies.) Dient nach James bei Schleimflüssen.

Amsonia angustifolia Michaux.

Orobanche virginiana L.

Uvularia flava Smith. U. perfoliata L.

Pinckneya pubescens Michaux.

Statice caroliniana L.

§. 95.

Aromatische Mittel.

Von gewürzhaften Pflanzen sind schon jetzt viele im Gebrauche, und noch weit mehrere besitzen jene Länder, ohne dafs man sie bis jetzt allgemein benutzt hätte. Es sind hier zu nennen:

Collinsonia canadensis L. C. anisata Sims. und andere Arten dieser Gattung.

Cunila Mariana L. C. pulegioides L. C. thymoides L.

Monarda didyma L. M. fistulosa L. M. purpurea Pursh. M. coccinea. M. punctata und andere.

Dracocephalum virginianum L. D. cordatum Nuttall. D. parviflorum Nuttall.

Clinopodium vulgare L.

Origanum vulgare L.

Pycnanthemum linifolium Pursh oder Satureja virginiana L. Origanum flexuosum Walter. Thymus virginicus Murr.

Pycnanthemum aristatum Michaux. P. verticillatum Persoon. P. Monardella Michaux. P. incanum Michaux.

Mentha tenuis Michaux oder M. viridis Walter. Mentha borealis Mich. M. canadensis L.

Panax quinquefolium L.

Aralia racemosa L. (Spike Nard. James). A. spinosa L. oder Angelica Baum.

Angelica lucida L. A. triquinata Michaux. A. atropurpurea L.

Aristolochia Serpentaria L. (Handb. S. 348). A. officinalis Nees.

Liriodendron tulipifera L.

Magnolia glauca L. M. macrophylla. M. fragrans u. s. w.

Calycanthus floridus L. Gewürzstrauch.

Cypripedium pubescens W. C. candidum Willdenow und andere Arten. Die Wurzeln der Cypripedien hält man für das beste Surrogat der europäischen Valeriana.

Caryophyllus ellipticus Labill.

Illicium floridanum W.

Balsamica.

Liquidambar styraciflua L. (Handb. S. 361.)

Styrax grandifolius Aiton oder S. officinalis Walter. S. pulverulentus Michaux. S. laevigatus Aiton oder S. americanus Lamark.

Rhus Vernix L. R. copallina L. (Handb. S. 116.)

Pinus Balsamea L. P. Fraseri Pursh. P. canadensis L. P. taxifolia Lamb. P. nigra Aiton. P. alba Aiton. P. rubra

Lamb. P. inops Aiton. P. resinosa Aiton. P. Banksiana Lamb. P. pungens Lamb. P. Taeda L. u. s. w.

Thuja occidentalis L. T. sphaeroidea Rich.

Als *Wurmmtttel* sind noch zu empfehlen:

Chenopodium anthelminticum L. (Handb. S. 85.)

Spigelia marylandica L. (Daselbst S. 79.)

Ptelea trifoliata L.

Helonias lutea Sims.

Boebera chrysanthemoides Willd. oder Tagetes papposa Ventenat.

Cleome dodecoondra L. oder Polanisia graveolens.

Pterospora andromedea oder Monotropa procera James.

§. 96.

Beruhigende Mittel.

Es sind hier wie gewöhnlich zu unterscheiden:

Narcotica.

Stylophorum chiense Sprengel. S. diphyllum Nuttall.

Datura Stramonium L. Ist jetzt in Amerika wie in Europa verwildert.

Solanum triflorum Nuttall. S. heteromallum Pursh. S. virginicum L.

Conium maculatum L.

Cicuta maculata L. C. bulbifera L.

Hypnotica.

Lactuca graminea Michaux. L. integrifolia Nutt. L. acuminata Sprengel. L. canadensis L. L. elongata Mühlenb. L. hirsuta Mühlenb.

Prunus virginiana L. P. maritima Wangenheim. P. pensylvanica L. P. rubra Willd. P. canadensis W.

Cerasus lusitanica Loisel. C. caroliniana Michaux.

Digitized by Google

Nachtrag zu der Abhandlung über Jalappe

Bd. X. S. 118. dieser Annalen.

Von

Fr. Nees von Esenbeck.

Zu der von mir und Herrn Marquart gegebenen Abhandlung über Radix Jalapae etc. habe ich nachträglich zu bemerken, dafs Herr Hofrath Buchner die Güte hatte, mir eine Probe der von Herrn Dr. Niederer analysirten sogenannten Jalappen-Stengel (Buchn. Repert.) mitzutheilen. Bei der Vergleichung ergab sich die vollständige Identität dieser sogenannten Jalappenstengel mit der von uns als eine geringe Sorte der Jalappenwurzel beschriebenen Waare, von der ohne Zweifel ein im Handel vorkommendes Jalappenharz abstammt, welches ebenfalls sehr wirksam ist, sich aber durch seine Löslichkeit in Aether von dem ächten Jalappenharz unterscheidet. *N. v. E.*

Die *Ipomoea Purga* hat diesen Winter im Freien ausgehalten und gedeiht so gut, dafs man hoffen dürfte, die Jalappenwurzel von derselben Wirksamkeit wie die mexikanische auch bei uns zu cultiviren. Es würde diese Cultur aber, bei den so sehr geringen Preisen aller exotischen Arzneistoffe, zu wenig Vortheil gewähren. *d. O.*

Ueber Cortex radicis Ratanhiae

von

Friedrich Bassermann,

Materialist in Mannheim.

Es ist sehr erfreulich für den Freund der Pharmacie zu sehen, wie nach und nach die Wissenschaft in die Länder

dringt, woher ihm viele seiner Arzneien zugebracht werden, und wie man dort anfängt, auf botanische Unterscheidungen und auf die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Theile aufmerksam zu werden.

So hatte ich im vorigen Jahre die Freude, zu melden, dafs man in Aegypten theilweise begonnen hat, die Cassia obovata von der Cassia lanceolata zu trennen; und so theile ich heute dem pharmaceutischen Publicum mit, dafs man in Peru angefangen, die Wurzel der Krameria triandra zu schälen, und nur die Rinde zu versenden. Eine Parthie dieser Cortex radicis Ratanhiae ist in London angekommen, von welcher ich auch bereits ein Muster vor mir liegen habe.

Sie besteht aus dem zimmtbraunen, langfaserigen Bast mit splitteriger Unterfläche und violetter Oberfläche, welche endlich mit der eigentlichen, dunkelroth-grauen, spröden und durch viele Queer- und Längsfurchen zerrissenen Rinde bedeckt ist, ohne alles Anhängsel oder Gemenge von holzigten Theilen, in hin- und hergebogenen, fast gerollten, meist spannenlangen, 2 — 5 Linien dicken Röhren. Im Ganzen hat sie ein sehr schönes Ansehen, und alle Eigenschaften entsprechen den bekannten Beschreibungen.

Nur auf Eines, bisher noch nicht beobachtete, möchte ich aufmerksam machen. Nämlich der zusammenziehende Geschmack liegt fast ganz im Baste, während die Oberhaut sehr wenig davon besitzt, so dafs *er* den eigentlichen wirksamen Theil der ganzen Wurzel ausmacht. — Ohne Zweifel würde ein Versuch durch Extraction dies bestätigen.

Es ist wohl unnöthig, diese neue Form, in welcher die Ratanhia im Handel erscheint, zu empfehlen. Je mehr man die unwirksamen Theile über den Meeren zurückläfst, um so vollkommener erhalten wir die Waaren und selbst um so billiger. Diese Cortex radicis Ratanhiae werde ich z. B. (nachdem ich am 1. July mein Geschäft in Mannheim eröffnet habe) nach dem jetzigen Londner Preise zu fl. 4 pr. Pfund

notiren können. Bedenkt man nun, dafs die naturelle radix Ratanhiae mit ihrem dicken holzigen Kerne und ihren oft faustdicken Knollen zu fl. 1 ¼ bis fl. 1 ½ verkauft wird, so erscheint jener Preis noch sehr billig, da man aus einem Pfund Wurzel kaum 5 — 6 Loth Rinde ablösen kann. *)

Dritte Abtheilung.

Geräthschaften.

Ueber das Einfüllen der Mineralwässer an den Quellen

von

Dr. *Friedrich Mohr.*

Hiezu die Figuren 1 — 4 der Tafel.

Es ist diesem Gegenstand bis jetzt so wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden, dafs an den meisten und beliebtesten Mineralquellen die tumultuarische Methode des Eintauchens der Krüge noch angewendet wird. Die Nachtheile, welche daraus entspringen, liegen vor Augen: durch die heftige Bewegung des Wassers, und durch die Menge von rauher Oberfläche, welche dem Wasser an der äussern Seite der Krüge dargeboten wird, reifst sich ein grofser Theil der freien Kohlensäure los und entweicht. Der Säuerling in Ebrenbreitstein, welcher als gewöhnliches Getränk der Umgegend den ganzen Tag über geschöpft und bewegt wird, ist an warmen Sommertagen, wo die Consumtion am stärksten ist,

*) Herr Apotheker Fenner in Mannheim erhielt aus einem Pfund natureller, mit Rinde bedeckter, aber von Knollen befreiter Wurzel ʒjjj, aus einem Pfund reiner Rinde ʒvj trockenes Extract.

gegen Abend so erschöpft an Kohlensäure, dafs er ganz fade schmeckt, und nicht mehr genossen wird. Durch das Eintauchen der Krüge und Hände wird die Quelle sehr verunreinigt. Ein anderer schädlicher Umstand ist der, dafs beim Einfüllen im Halse des Kruges sich Wasser und Luft begegnen; es wird dadurch ein Theil des atmosphärischen Sauerstoffs und Stickstoffs aufgenommen, und ein entsprechender Theil von kohlensaurem Gas losgelassen. Dieses Moment ist von Bedeutung, indem die völlige Abwesenheit fremder Gasarten das gröfste Hindernifs bei der Erzeugung künstlicher Mineralwässer ist. Um diese Uebelstände zu vermeiden, lassen sich verschiedene Methoden anwenden, welche selbst einen ausgedehnten Gebrauch mit Leichtigkeit gestatten.

Neben der Mineralquelle wird eine Vertiefung in den Boden gemacht, deren unterster Theil etwa 2 Fufs unter dem Spiegel der Quelle liegt; man leitet aus der Quelle eine metallne Röhre, welche durch einen eingesetzten Hahn geschlossen werden kann, in diese Vertiefung, und verlängert die Röhre unterhalb des Hahns so weit, dafs sie den Boden eines Kruges oder einer Flasche berühren kann. Die Röhre mufs hinlänglich weit und von dünnem Metallblech gefertigt seyn, damit das Füllen rasch vor sich gehe; der Raum, durch welchen die Luft neben der Röhre entweicht, kann wegen der gröfseren Beweglichkeit der Luft viel kleiner seyn, als der innere Durchmesser der Röhre. Hat man nun einen Krug so unter die Röhre gestellt, dafs diese bis auf seinen Boden hinabreicht, so füllt sich beim Oeffnen des Hahns die ganze Röhre mit Mineralwasser an, und die Luft entweicht ohne das geringste Geräusch neben der Röhre aus dem Krug. Da das Mineralwasser nur am Boden des Kruges einströmt, so steigt das zuerst eingeflossene immer höher, und findet sich beim völligen Anfüllen des Kruges zunächst an seiner Mündung, so dafs es durch Ueberfliefsenlassen leicht aus dem Kruge entfernt werden kann. Wenn die Ausflufsröhre im Bassin der Quelle nur einen Fufs tief unter ihrem

Digitized by Google

Spiegel mündet, so kann man Mineralwasser füllen und versenden, welches mit der atmosphärischen Luft nicht in die geringste Berührung gekommen ist. Das Füllen der Krüge geschieht viel rascher als beim Eintauchen derselben, da die entweichende Luft keinen Widerstand durch entgegengesetzt strömendes Wasser, wie dies bei der gewöhnlichen Methode der Fall ist, erleidet.

Es liegt nun sehr nahe, die Oeffnung des Bassins der Quelle mit einem gutschliefsenden Deckel zu versehen; die über dem Wasser befindliche Luft wird bei dem so verminderten Luftwechsel allmählig von einer Schichte von Kohlensäure verdrängt werden, und so zu gleicher Zeit die schädlichen Einflüsse der atmosphärischen Luft und Wärme abgehalten bleiben.

In Fig. 1 stellt A die Wand des Bassins, B das Niveau der Quelle, C den Deckel vor; das übrige ist aus der Zeichnung von selbst klar.

Man kann sich auch versuchsweise, wenn man die Wände des Bassins, welche häufig von Marmor verfertigt sind, nicht durchbrechen will, mit demselben Vortheil eines zweischenklichen Hebers bedienen, dessen Einrichtung aus Fig. 2 erhellt, wo die Buchstaben A, B dieselbe Bedeutung haben, wie in Fig. 1. Wenn die Röhre einmal durch Ansaugen oder Eingiefsen gefüllt ist, so bleibt beim Abschluſs des Hahns die ganze Röhre oberhalb des Hahns gefüllt, und läfst beim Oeffnen des Hahns sogleich Wasser ausfliefsen, wenn der Hahn selbst nur etwas tiefer ist, als das Niveau der Quelle, wie dies aus physikalischen Gründen genugsam bekannt ist. Es möchte zweckmäfsig seyn, die Ausflufsmündungen in der Quelle so tief zu legen, als es die Oertlichkeit erlaubt, weil das tiefer liegende Wasser kälter, und sowohl deswegen, als wegen des gröfseren hydrostatischen Druckes und des Ausschlusses der Luft reicher an Kohlensäure und haltbarer ist. Dies läfst sich besonders leicht bis zu jeder Tiefe bei der zweiten Methode vermittelst Verlängerung des in der Quelle

stehenden Schenkels des Hebers ausführen, so dafs man vom untersten Boden der Quelle schöpfen kann. Das Ausfliefsen wird durch die Verlängerung dieses Arms des Hebers, wie es scheinen könnte, nicht gehemmt, indem es nur von der Höhe der Wasseroberfläche abhängig ist; es ist nämlich nur das Gewicht der senkrecht aus dem Wasser hervorragenden Wassersäule zu überwinden; der in die Quelle eingesenkte Theil der Röhre wird durch die Quelle auch selbst getragen.

Durch einen einfachen Versuch kann man sich überzeugen, wie leicht sich das getrennte Ausströmen von Luft und Einströmen von Wasser effectuiren läfst. In einen starken sehr konischen Korkpfropfen (damit er auf möglichst viele Gefäfse passe) fügt man durch Bohren zwei Glasröhren von sehr verschiedener Oeffnung so ein, dafs die weitere kurz über dem Pfropfen aufhört, und sich unterhalb desselben um die Höhe eines Krugs oder einer Flasche verlängert, die an Durchmesser etwa 4mal engere gerade umgekehrt unter dem Pfropfen aufhöre und sich über demselben um eine beliebige Länge (1 bis 2 Fufs) fortsetze. Setzt man diese Vorrichtung auf eine gläserne Karaffe, und taucht dieselbe so weit unter, dafs nur noch ein Stückchen von der engeren Röhre aus dem Wasser hervorragt, so bemerkt man, wie sich die Flasche sehr rasch füllt, und indem man den Daumen auf die weitere Röhre aufsetzt, kann man das Einfliefsen in jedem Momente unterbrechen. Das Beobachten der Flasche kann deshalb bis zu grofsen Tiefen sehr leicht geschehen, weil die Oberfläche der Quelle nicht durch aufsteigende Luftblasen beunruhigt ist, da diese durch die Röhre entweichen. Beim Fassen von Mineralwasser zu chemischen Untersuchungen über die gasförmigen Bestandtheile ist diese Vorrichtung sehr anwendbar, wie ich mehrmals gefunden habe, um mehr, da sie sehr portativ ist. Zwei Röhren in einem Kork nehmen verhältnifsmäfsig mehr Platz ein, als sie Oeffnung darbieten, es wäre darum zweckmäfsiger, wenn man das raschere Einfüllen berücksichtigen wollte, eine einzige

Digitized by Google

weite Röhre von dünnem Blech anzuwenden, und durch dieselbe die engere luftabführende zu leiten, welche durch ein Knie mit dem Luftraume der Flasche in Verbindung treten könnte.

Wasserdampf Evaporatorium

von

C. Bischoff in Lausanne.

Hiezu Fig. 5 der Tafel.

Dieser sehr einfache Apparat ist von der gröfsten Bequemlichkeit zum Abdampfen verschiedener Flüssigkeiten, Eindickung von Kräutersäften, Extracten etc., und macht in diesen Fällen die Dampfmaschine entbehrlich.

Er besteht aus einer Schale *A* von Silber, Zinn oder gut verzinntem Kupfer, welche wenig tief, aber sehr weit ist. Sie ist in einem Mantel von Kupferblech *B* eingelöthet, welcher unten offen ist und die Weite hat, um auf einen Destillirkessel *C* zu passen. Der Zwischenraum der Schale und des Mantels bedarf nur einiger Linien, und an der Seite oberhalb ist eine kleine Oeffnung *a* angebracht, um den Wasserdämpfen, welche sich nicht condensirt haben, einen Austritt zu verschaffen; der gröfste Theil der Wasserdämpfe wird condensirt und fällt in den Kessel zurück.

Das Abdampfen geht sehr schnell von Statten, man braucht wenig Brennmaterial, und eine Anbrennung der Substanz kann nicht entstehen.

Digitized by Google

Verbesserter pneumatischer Filter-Apparat

von

Demselben.

Hiezu Fig. 6 u. 7 der Tafel.

Er besteht erstlich aus einem Flacon *A*, welcher unten mit einer Oeffnung *a* versehen ist, um die filtrirte Flüssigkeit abzulassen; oben hat er ebenfalls zwei Oeffnungen *b* und *c*; zweitens aus einem Trichter von Weifsblech *B*, welcher mit einem gut schliefsenden Deckel *C* versehen ist; der Deckel hat drei Oeffnungen *d e f*. Der Trichter wird vermittelst eines Korks luftdicht in die in der Mitte des Flacon's befindliche Oeffnung *b* eingesetzt und vermittelst einer beweglichen Röhre mit der Seitenöffnung des Deckels und der des Flacon's *c* verbunden, nachdem man das Filtrum hineingesetzt hat. Hierauf wird der Deckel, wenn es nöthig ist, mit einer Pappenstreife lutirt. In der mittleren Oeffnung *e* des Deckels befindet sich eine Glasröhre von einem halben Zoll Durchmesser und 5 — 6 Zoll Länge, welche zur Hälfte in den Trichter geht; diese ist unten entweder zugespitzt oder mit einem durchbohrten Kork versehen, so dafs die zu filtrirende Flüssigkeit eindringen kann. In dieser Röhre befindet sich ein Schwimmer *g*, bestehend aus einem Streifen eines Federkieles auf einem Stückchen Kork befestigt. Er dient, um den Stand der Flüssigkeit anzuzeigen. Die Röhre wird oben verstopft. Die dritte Oeffnung *f* des Deckels dient um Flüssigkeit nachzugiefsen.

Wenn der Trichter doppelt ist, Fig. 7, nämlich mit einem Mantel umgeben, welcher oben und unten eine Oeffnung zum Einfüllen und Ablassen des kochenden Wassers hat, so kann er zum Filtriren der in der gewöhnlichen Temperatur erstarrenden Flüssigkeiten gebraucht werden, wie z. B. Opodeldoc u. s. w.

Digitized by Google

Es ist schon ein solcher Trichter bekannt gemacht worden, er ist aber nicht mit dem Schwimmer versehen, welcher diesem den Vorzug gibt.

Vereinfachung des in Berzelius Lehrbuch 4ten Bandes 2te Abtheil. Tafel I. Fig. 12. abgebildeten Apparats, durch einen fortdauernden und langsamen Zulauf des Wassers Präcipitate auszuwaschen

von

Demselben.

Obschon die Geschicklichkeit, Glas zu blasen, einem Chemiker nicht fehlen soll, so mag es deren doch noch geben, und ich zähle mich darunter, welche diese Kunst nicht in einem hohen Grade besitzen.

Man kann nicht leicht in Ermangelung dieses Apparates einen sehr langsamen Zulauf des Auswaschwassers bewerkstelligen, ohne dafs nicht zu viel oder zu wenig Wasser auf das Filtrum komme.

Meine Vereinfachung, Verbesserung kann man es nicht nennen, besteht darin, dafs man auf eine beliebige Flasche einen guten Kork pafst, so dafs er ein Paar Linien über dem Halse vorsteht, in der Mitte ein kleines Loch bohrt, in welches man eine, eine halbe oder eine Linie weite Röhre steckt und an der Seite des Korks einen sehr kleinen Einschnitt macht.

Nachdem die Flasche mit Wasser gefüllt ist, stürzt man sie über dem Filtrum um, wo denn sogleich aus der mittleren Oeffnung Wasser heraus und Luft an der Seitenöffnung einströmt, bis beide Oeffnungen unter den Wasserspiegel zu stehen kommen. Je nachdem nun Wasser aus dem Filtrum abfliefst und die Seitenöffnung aus dem Wasserspiegel kommt,

so tritt wieder eine oder mehrere Luftbläschen hinein und Wasser heraus, welches so mit einer Flasche von 3 Pfund Gehalt stundenlang fortdauern kann, je nachdem die untere Oeffnung kleiner oder gröfser ist. Denn es kann kein gröfseres Volumen Luft eintreten, als Wasser herausfliefst. Es braucht eigentlich dieses keiner Erklärung. Man sieht beim bloſsen Anschauen, daſs die Wirkung von dem ungleichen Druck der Atmosphäre auf die verschiedenen Höhen der Wassersäule zwischen der oberen und unteren Oeffnung abhängt, und daſs, sobald die Seitenöffnung aufser dem Wasserspiegel kommt, die Luft durch dieselbe eintritt, weil hier weniger Druck stattfindet. *)

NB. Zu beachten ist, daſs die Seitenöffnung gröfser als die mittlere seyn muſs.

Vierte Abtheilung.

Toxicologie.

Versuche mit dem Pfeilgifte der Javaner

von

Professor Friedreich in Würzburg.

Im VIII. Bande der Heidelberger klinischen Annalen hat Professor Friedreich einige Versuche bekannt gemacht über die Wirkung des Pfeilgifts auf mehrere verschiedene Thiere. Das Pfeilgift war von Herrn Dr. Strahler von seiner Reise nach Java mitgebracht worden, nämlich einige vergiftete Pfeile. Nach Versuchen, die Professor Rumpf damit anstellte, war Strychnin darin nachweisbar.

Wir heben aus den Versuchen an Thieren Nachstehendes aus:

---

*) Vergl. über Berzelius Apparat auch die Beschreibung und Abbildung in meinem Handbuch der Pharmacie 4te Aufl. Bd. 1. S. 122. mit den Fig. 2 u 3. Gr.

Digitized by

1) Einem Igel wurde eine vergiftete Pfeilspitze in einen Hauteinschnitt geschoben. Das Thier blieb ohngefähr 5 Minuten lang gerollt liegen, dann rollte es sich auf; die Hinterfüfse zogen sich krampfhaft zurück, die heftigsten Convulsionen traten ein, die Vorderfüfse streckten sich ebenfalls rückwärts, der Rüssel gerade aus, der Kopf nach dem Rücken, der ganze Mantel zog sich über den Rücken wie ein Ballon zusammen, die Respiration wurde intermittirend, die Maxillen zitterten und öffneten sich abwechselnd, nach 5 Minuten nahmen die Convulsionen ab, das Thier lag erstarrt und leblos da, und nach 5 Minuten nach diesem Zustande war es todt.

2) Zweien Krebsen wurde Gift mit einem Pinsel in den Mund gestrichen und sie hierauf in's Wasser gesetzt. Sie brachen sich sogleich und blieben gesund.

3) Einem Corvus Monetulus wurde ein starker Tropfen des Giftes tief auf die Zungenwurzel aufgestrichen; das Thier erbrach sich sogleich und schien munter, allein 4 Minuten darauf sträuben sich die Federn, es entstehen heftige Convulsionen, und 5 Minuten nach Empfang des Giftes erfolgt der Tod.

4) Ein Coluber natrix leckte einen Tropfen des Giftes auf; nach 5 Minuten erhielt der Körper eckige Krümmungen, die sich nach 2 Minuten schon verloren, wo das Thier seine normale Gestalt wieder erhielt. 10 Minuten darauf wurden ihm erst 2, dann wieder nach 10 Minuten 4 Tropfen Gift in den Mund gebracht; nach 4 Minuten entstanden kurze convulsivische Erschütterungen durch den ganzen Körper, schleimiges Erbrechen, Gähnen, stofsweises Athmen, am ganzen Körper eckige Krümmungen, convulsivische Bewegungen des Kopfes und Stöhnen bei offenem Munde. Nach einiger Zeit wurden die Convulsionen seltener, das Thier erhielt wieder mehr seine runde Form, das Gähnen währte fort, der Körper wurde schlaff und welk, das Absterben erfolgte deutlich von unten nach oben. Der Tod erfolgte Dreiviertelstunden nach Einbringen des Giftes. — Die Section, eine Viertelstunde nach dem Tode unternommen, zeigte den ganzen Darmkanal und die Leber unverändert. Das Blut schien zersetzt und die Gefäfse waren strotzend voll; das Rückenmark sehr erweicht.

5) Einer Taube wurden unter die Haut des linken Oberschenkels, ohne Verletzung des Muskels, drei verdünnte Tropfen des Giftes beigebracht. 5 Minuten darauf entstanden heftige, vom untern Theile ausgehende Convulsionen, der Schwanz wurde auseinander gespreitzt, das Thier fiel auf die

Digitized by Google

Brust und dann seitwärts und starb unter Zuckungen, nachdem die ganze Scene kaum eine Minute gedauert hatte. — Bei der Section fanden sich die Pupillen erweitert; Gehirn, Darmkanal und Lungen normal; das Blut zersetzt und chocoladeartig, in den Lungen aber besonders hellroth; der Halstheil des Rückens zeigte keine Veränderung, das Ende desselben aber war auffallend weich und mit einer wässerigen Flüssigkeit infiltrirt.

6) Einer Stryx flammea wurde das rechte Seitenwandbein in der Mitte durchbohrt, und das Gehirn im Durchmesser von 1½ Linien blosgelegt. Hierauf wurden ihr 2 Tropfen des in Wasser gelösten Giftes auf die Wunde gestrichen. Das Thier blieb 3 Minuten ruhig, flog dann im Zimmer hin und her. 10 Minuten nach der Beibringung des Giftes wurden noch einmal 2 Tropfen der Auflösung auf die Wunde gestrichen. Nach 5 Minuten darauf zeigte sich heftiges Zittern des Kopfes, convulsivisches Flügelschlagen; das Thier fiel, die Füfse nach hinten ausgespreitzt und die Krallen krampfhaft zusammengezogen: starker Opistothonus, so dafs Kopf und Schwanz sich berührten, weites Oeffnen der untern Maxille, Auseinanderspreitzen des Schwanzes und der Flügel, heftiges abwechselndes Oeffnen und Schliefsen des Schnabels und fortwährende kurze, vom Hintertheil ausgehende convulsivische Zuckungen. 12 Minuten nach der zweiten Beibringung des Giftes erfolgte der Tod. Die Pupille war wenigstens im doppelten Durchmesser erweitert. Bei der gleich nach dem Tode unternommenen Section zeigte sich das Blut sehr flüssig und dunkelbraun; am Hirn äufserlich nichts Abnormes; der Ventriculus quartus war mit dunkelm Blute stark gefüllt; das Gehirn erweicht, eben so das Rückenmark, besonders aber in der Mitte; die Herzkammern blutleer; die Lungen hellroth; sonst nichts Abweichendes.

7) Man liefs einen Marder in einen mit Giftlösung getränkten Pinsel beifsen. Schon nach drei Minuten fing das Thier an zu zittern und starb unter heftigen Convulsionen. Der psychisch aufgeregte Zustand des Thiers war wahrscheinlich die Ursache der schnellen Wirkung des Giftes. Bei der 5 Minuten nach dem Tode unternommenen Section fand sich das Gehirn mit Blut überfüllt; Leber und Gefäfse des Unterleibes enthielten dunkles flüssiges Blut, die Lungen waren blafsroth und blutleer, und auch im Herzen wenig Blut.

Die Wirkung dieses Pfeilgiftes geht also primitiv auf das Rückenmark und zwar auf den unteren Theil desselben, von wo aus auch zuerst die convulsivischen Erscheinugen und das successive Absterben eintreten.

Digitized by Google

Untersuchung der Giftmasse, womit die Afrikaner ihre Pfeile überziehen; ein Beitrag zur nähern Kenntniss der Pfeilgifte

von

Heinrich Erdmann.

(Ausz. aus Schweigger-Seidel's Journal der Chemie und Physik Bd. 65. S. 181 ff.)

Wir geben hier im Zusammenhang mit der vorhergehenden Abhandlung die wesentlichsten Resultate der Versuche des Verfassers, und verweisen hinsichtlich des Details auf die sehr ausführliche Abhandlung selbst.

Das Gift erhielt der Verfasser von Dr. Krebs, dessen Bruder sich im südlichen Afrika aufhielt und es für das königliche Museum in Berlin, aufser mehreren Naturalien, nebst einem in Kochsalzlösung aufbewahrten Buschmann, einsandte.

Die Versuche wurden mehr in qualitativer als quantitativer Hinsicht angestellt, und die ausgeschiedenen Stoffe jederzeit auch hinsichtlich ihrer Wirkung auf den thierischen Organismus geprüft.

Nach Beschreibung der physischen Beschaffenheit des Giftes, als einer schwarzbraunen, glänzenden, festen, zähen, extractähnlichen Masse, von beim Erhitzen ekelhaft widrigem Geruch und bitterm und scharfem Geschmack, werden einige Versuche einer Lösung von 1 Th. in 20 Th. Wasser mit Reagentien angeführt, die jedoch meistens nur negative Resultate gaben.

Das Wasser löste fast alles bis auf einen pulverigen Rückstand. Die Lösung enthielt den giftigen Stoff, wie Versuche an Kälber, Schafen und Kaninchen zeigten, indem geringe Mengen in Hautwunden eingebracht bald den Tod unter Convulsionen bewirkten.

Etwas von dem Gifte wurde mit Wasser destillirt, das Destillat verhielt sich gegen Reagentien indifferent, und äufserte auch gar keine giftige Wirkung.

Der Rückstand der Destillation hatte seine physischen Eigenschaften und giftige Wirkung, wie Versuche zeigten, unverändert beibehalten.

Ein Theil des Giftes wurde mit Alkohol in einem Destillirapparat wiederholt ausgezogen. Das Destillat war reiner Weingeist.

Digitized by Google

Der geistige Auszug enthielt dagegen das giftige Prinzip im concentrirten Zustande, wie mehrere damit angestellte Versuche bewiesen. Die Thiere, welchen man das Gift auf Wunden applicirte, starben zum Theil unter hörbarem Herzklopfen. Beim Erhitzen der von Weingeist befreiten Substanz mit Kali entwickelte sich Ammoniak, ein Beweis, dafs die Substanz stickstoffhaltig war.

Der durch Alkohol erschöpfte, darin unlösliche Rückstand zeigte sich gegen Thiere ganz unwirksam.

Aehnliche Versuche wurden mit wässeriger Essigsäure angestellt, das Destillat verhielt sich als reine wässerige Essigsäure, ohne alle giftige Wirkung. Der saure Auszug enthielt die giftige Substanz; was in Essigsäure unlöslich war, verhielt sich indifferent.

Der Verfasser stellte nun Versuche zur Abscheidung der giftigen Substanz an, und suchte zu prüfen, ob sie ein organisches Alkali sey. Zu dem Ende wurde das geistige Extract mit Wasser und Magnesia gekocht und der wohlgewaschene Rückstand mit Alkohol behandelt; man erhielt nichts giftiges. Dagegen enthielt die wässerige vom Magnesianiederschlag abfiltrirte Flüssigkeit die giftige Substanz.

Ein zweiter Versuch, die Substanz durch essigsaures Bleioxyd abzuscheiden, gelang eben so wenig. Denn sowohl der Niederschlag, als die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit enthielt die giftige Substanz, und der Verfasser gab sich keine weitere Mühe sie ferner zu reinigen und zu isoliren. Dieser Theil der Arbeit ist unstreitig der schwächste in der ganzen Abhandlung. — Aus seinen höchst oberflächlichen Versuchen schliefst nun der Verfasser, dafs das wirksame Prinzip des Pfeilgifts der Afrikaner kein organisches Alkali, sondern amphoterer Natur, und ein nicht genau (?) zu bestimmender animalischer Stoff sey!?

Zu beklagen ist es, dafs eine so bedeutende Menge dieser kostbaren Substanz (dem Verfasser stand eine Unze zu Gebot) so verschleudert wurde.

Wir übergehen die Untersuchung der in Wasser und Weingeist unlöslichen schwarzen, pulverigen, bitter schmekkenden Substanz, der Hauptsache nach wohl Moder und Eiweifs mit noch extractiven Theilen, und die Prüfung der in dem Pfeilgift enthaltenen feuerbeständigen Bestandtheile, so wie die Zusammenstellung der durch die Analyse gewonnenen Resultate, welche sich der Leser aus diesem Auszug leicht bilden kann.

Nachträglich wurden Versuche über die Wirkung des wässerigen und gasförmigen Chlors auf das Pfeilgift angestellt,

Digitized by Google

woraus hervorging, dafs es durch dessen Einwirkung zerstört wird. Der Verfasser schlägt darum wässeriges Chlor und chlorichtsaure Alkalien als Gegengifte bei äufserlicher Vergiftung durch das afrikanische Pfeilgift vor.

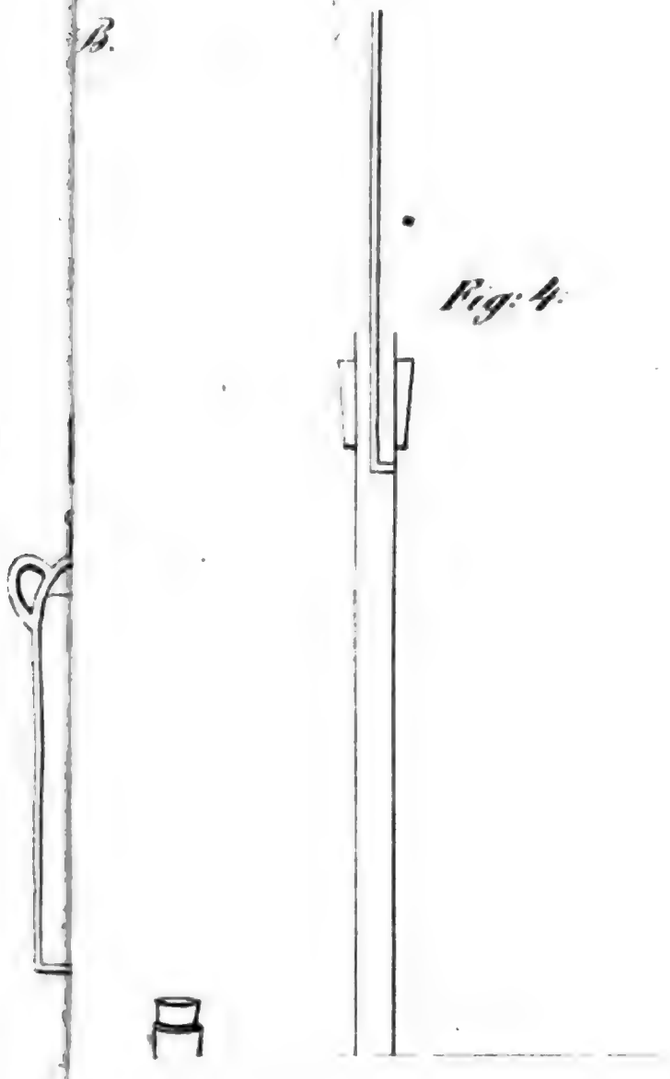
Zuletzt theilt derselbe noch einige Nachrichten von Lichtenstein über die Bereitung des Pfeilgifts der *Buschmänner* mit, aus welchem er eine Bestätigung seiner Vermuthung, dafs dieses Gift kein organisches Alkali enthalte, entnehmen will. Nach demselben soll das Hauptingredienz Schlangengift (? d. R.) seyn, welches sie zur bessern Haltbarkeit mit dem giftigen Safte gröfserer Euphorbien mischen und eindicken. Aufserdem soll der Masse sehr oft der Saft von *Haemanthus toxicarius* zugesetzt werden, ferner ein an Felsen sich findender Saft, *Klippgift* genannt. (Uns scheinen diese Angaben etwas unwahrscheinlich, und schwerlich möchte ein thierisches Gift solche Haltbarkeit haben. D. R.)

Das Gediegenste der ganzen Arbeit sind die toxikologischen Versuche, welche der Herr Verfasser zum Theil unter Beihülfe des Herrn Dr. Krebs anstellte.

ellen:

B.

Fig: 4.



wie ich gewifs glaube, den Vorzug vor den gewöhnlichen Methoden sichern. J. L.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XI. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Anwendung unauflöslicher Salze zur Scheidung einiger Metalloxyde in der chemischen Analyse *)

von

H. Demarçay.

Die Zersetzung auflöslicher Salze durch unauflösliche ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der berühmtesten Chemiker gewesen; die Herren Gay-Lussac und Dulong haben sich damit beschäftigt, hauptsächlich um über die Theorie der Verwandschaften und die chemischen Proportionen Licht zu erhalten. Eine Anwendung dieser Erfahrungen auf die chemische Analyse hat aber zuerst ein ausgezeichneter englischer Naturforscher, Herr Herschel, gemacht;

*) Herr Demarçay, ein sehr eifriger und talentvoller junger Chemiker, hat auf meinen Wunsch eine Prüfung der in seiner Abhandlung erwähnten Scheidungsmethoden unternommen; seine Versuche sind in meinem Laboratorium mit aller Umsicht und Sorgfalt angestellt worden, welche der Gegenstand erheischte. Die Bequemlichkeit und Schärfe, welche diese Scheidungsmittel gewähren, werden ihnen nach und nach, wie ich gewifs glaube, den Vorzug vor den gewöhnlichen Methoden sichern. J. L.

Digitized by Google

in der neuern Zeit haben zwar andere Chemiker, namentlich Herr Fuchs, den kohlensauren Kalk so wie andere kohlensaure Erden als Mittel vorgeschlagen, um Eisenoxyd von Mangan und Kobaltoxyd zu trennen, allein alle Thatsachen, worauf seine Versuche gestützt sind, kann Hr. Herschel mit Recht als die seinigen in Anspruch nehmen.

Auf den ersten Anblick bieten die kohlensauren Erden und andere Metalloxyde als Scheidungsmittel in der Analyse so grofse Vortheile, Sicherheit und Bequemlichkeit dar, dafs es in der That auffallend ist, dafs ihre Anwendung bis jetzt so wenig bekannt und benutzt wurde. Der Gegenstand der folgenden Versuche ist, diese Vortheile näher ins Licht zu setzen und die Anwendbarkeit derselben einer Prüfung zu unterwerfen.

Eine Klasse von schweren Metalloxyden ist dadurch besonders charakterisirt, dafs sie die Säuren nicht vollkommen neutralisirt, in Flüssigkeiten mit Ueberschufs an Säure auflöslich und in neutralen ganz unauflöslich ist. In diese Klasse gehören Eisenoxyd, Chromoxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd und die Oxyde der electronegativen Metalle, welche, wie man weifs, selbst Eigenschaften von schwachen Säuren besitzen. Mehrere dieser Oxyde sind untereinander isomorph und sie zeichnen sich meistens noch dadurch aus, dafs sie hinsichtlich ihres Sauerstoffgehaltes gleiche Zusammensetzung haben. Es ist klar, dafs wenn zu einer Auflösung eines dieser Metalloxyde, welche wie erwähnt stets einen Ueberschufs an Säure besitzen müssen, ein Alkali zugesetzt wird oder eine andere neutralisirende Basis, welche die freie Säure in Beschlag nimmt, dafs diese Oxyde, ohne dafs gerade eine mächtigere Verwandschaft hier wirksam ist, aus ihren Flüssigkeiten niederschlagen werden müssen.

In der That, setzt man zu einer Auflösung irgend eines Eisenoxydsalzes kohlensauren Kalk, Baryt, Strontian, Magne-

sia, so tritt schon in der Kälte Zersetzung ein: das Metalloxyd wird so vollkommen niedergeschlagen, dafs in der Flüssigkeit durch die empfindlichsten Reagentien kein Eisenoxyd mehr angezeigt wird.

Man kann unmittelbar Anwendung davon machen. Bei der Scheidung von Manganoxydul, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd von Eisenoxyd darf man nur die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, Baryt, Magnesia mischen, um sogleich das Eisenoxyd niederfallen zu sehen; in der rückständigen Flüssigkeit ist keine Spur mehr davon enthalten. Diese Erfahrung scheint nichts Neues zu enthalten, denn sie ist schon von andern Chemikern benutzt worden; ich glaube aber, dafs man in der That noch nicht Rücksicht darauf genommen hat, dafs um eine Trennung zu bewerkstelligen, die Flüssigkeit bei der Neutralisation ganz kalt gehalten werden müsse; wir werden sogleich sehen, dafs bei Anwendung von Wärme diese Methode nichts für sich hat und im Gegentheil verworfen werden mufs.

Ich mufs hier erwähnen, dafs man allerdings kohlensaures Natron und Ammoniak, welche man kochend in die Auflösung dieser Oxyde gieſst, benutzt hat, um die Trennung des Eisenoxyds von Manganoxydul und Kobaltoxyd zu bewerkstelligen; Herr Herschel hat gezeigt, dafs mit beständiger Beobachtung der Neutralität, auf diese Weise eine mathematisch genaue Scheidung des Eisenoxyds erlangt werden kann. Gieſst man in eine kochende Flüssigkeit, welche z. B. neben Eisenoxyd Kobaltoxyd oder Manganoxydul enthält, einige Tropfen kohlensaures Ammoniak, so bildet sich in der That ein Niederschlag, der neben Eisenoxyd kohlensaures Kobaltoxyd enthält, aber man sieht bei dem Kochen, dafs der Niederschlag seine Beschaffenheit ändert; die kohlensauren Metalloxyde entziehen dem noch nicht zerlegten Eisenoxydsalz in der Flüssigkeit die Säure, und indem sie wieder aufgenom-

Digitized by Google

men werden, fällt eine entsprechende Menge Eisenoxyd nieder. Bei dieser Zersetzung entsteht durch die Auflösung der anfänglich niedergeschlagenen kohlensauren Metalloxyde ein sehr bemerkbares Aufbrausen, und setzt man nur so lange das kohlensaure Natron oder Ammoniak zu, als man dieses Aufbrausen noch bemerkt, während man dabei die Flüssigkeit mit Lakmuspapier auf ihre Neutralität prüft, so kann man eine vollkommene Scheidung bewirken. Allein die kohlensauren Erden gewähren den grofsen Vortheil, dafs ein Ueberschufs derselben dem Zweck, den man erreichen will, durchaus nicht nachtheilig ist, während die beschriebene Methode einen hohen Grad von Aufmerksamkeit erfordert. Dies gibt nun ersteren, wie ich glaube, einen entscheidenden Vorzug.

Es würde sich bei der Anwendung von kohlensauren Erden in der Analyse hauptsächlich um die Frage handeln, welche unter denselben als Fällungsmittel vorzuziehen sind. Kohlensaurer Kalk, Magnesia, Baryt und Strontian leisten gleich gute Dienste; ihre Wirkung ist die nämliche, es ist aber klar, dafs die Flüssigkeit, aus welcher man die schweren Metalloxyde gefällt hat, eine entsprechende Menge von einer dieser Basen aufnimmt. Die Scheidung des Manganoxyduls, Kobaltoxyds, Nickeloxyds von Kalk und Bittererde ist eben so schwierig, wenn nicht noch schwieriger als die Scheidung des Eisenoxyds von denselben Oxyden, bei ihrer Anwendung in der Analyse würde man also damit keine Erleichterung gewinnen, und die andere Methode, nämlich die Fällung durch kohlensaures Ammoniak und Natron in der Hitze, würde man vorziehen müssen.

Hingegen vereinigt der kohlensaure Baryt, den man sich leicht und rein verschaffen kann, alle diese Vortheile, ohne den geringsten Nachtheil. Hat man in der Analyse eines Minerals die Auflösung bewerkstelligt, das Eisen durch Ko-

chen mit Salpetersäure oder durch Zusatz von chlorigsaurem Natron vollkommen oxydirt, und setzt man nun kohlensauren Baryt hinzu, so schlägt sich das Eisenoxyd nieder; die Auflösung enthält jetzt die andern Metalloxyde und eine entsprechende Menge Baryt. Nichts ist leichter als diesen Baryt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Filtriren von den andern Metalloxyden zu scheiden und die bekannten Reagentien lassen sich jetzt ohne Schwierigkeit anwenden, um die Trennung der übrigen Oxyde vorzunehmen.

Das mit kohlensaurem Baryt gefällte Eisenoxyd wird immer als ein basisches Salz niedergeschlagen; es ist mit überschüssigem Baryt gemengt, aber die Scheidung beider ist sehr leicht; man behandelt diesen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure; der Baryt bleibt vollständig zurück, während das Eisenoxyd aufgenommen und durch Fällen mit Ammoniak bestimmt werden kann.

Bei der Scheidung des Eisenoxyds von Kobalt, Mangan und Nickeloxyd läfst dieses Verfahren nichts zu wünschen übrig; ich habe es ferner benutzt, um Cereroxyd von Eisenoxyd zu trennen. welches sonst mit Schwierigkeiten verbunden ist. Der Cerit, welcher dazu angewendet wurde, bot mir eine Erscheinung dar, die man bis jetzt noch nicht kennt. Beim Uebergiefsen des feingepulverten Minerals mit Salzsäure bemerkt man ein sehr sichtbares Aufbrausen und den Geruch den Wasserstoffgas besitzt, wenn man es aus Eisen oder Zink mit verdünnter Säure entwickelt. Ich habe das Gas aufgefangen und in der That alle Eigenschaften daran bemerkt, die man von dem Wasserstoffgas kennt. Es bildete mit Luft gemengt Knallluft etc. Eine Portion des Minerals wurde mit Wasser in einem Achatmörser fein gerieben und geschlämmt und es zeigten sich in dem Rückstande glänzende Blättchen von metallischem Eisen, welches in diesem Mineral bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist.

Digitized by Google

Das feingepulverte Mineral wurde in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung zur Abscheidung der Kieselerde vorsichtig bis zur Trocknifs abgedampft, mit schwach angesäuertem Wasser wieder aufgenommen, mit Zusatz von Salpetersäure gekocht und mit kohlensaurem Baryt kalt im Ueberschufs versetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine Spur Eisenoxyd mehr und nach Entfernung des Baryts mit Schwefelsäure gab sie durch kohlensaures Kali gefällt einen blendend weifsen Niedershhlag von kohlensaurem Cereroxydul.

Ganz besonders gute Dienste leistet der kohlensaure Baryt bei der qualitativen Analyse solcher Mineralien, welche Eisen, Thonerde oder Talkerde und Mangan enthalten. Werden diese in Salzsäure auflöslich gemacht, sey es, dafs sie sich direct darin auflösen, oder dafs man sie vorher mit kohlensauren Alkalien glühen mufs und nach dem Kochen der Auflösung mit Salpetersäure mit kohlensaurem Baryt *kalt* im Ueberschufs vermischt, so ist das Eisenoxyd entfernt und die Thonerde oder das Manganoxydul und die Talkerde bleiben aufgelöst. Setzt man nun eine Auflösung von Salmiak und nachher Aetzammoniak hinzu, so schlägt sich die Thonerde nieder, und Manganoxydul und Magnesia bleiben in der Auflösung zurück. Beide sind nun leicht zu erkennen: das Mangan, indem man die Flüssigkeit mit chlorigsaurem Natron vermischt, wodurch ein brauner Niaderschlag von Manganhyperoxyd gefällt wird; die Bittererde nach Entfernung anderer Oxyde durch phosphorsaures Ammoniak. In der Analyse gibt es keinen Weg, welcher directer und schneller zur Erkennung und Scheidung dieser Oxyde führt.

Das Wismuthoxyd verhält sich in seinen Auflösungen dem Eisenoxyd vollkommen ähnlich. Man weifs, dafs es aufserordentlich leicht erkannt werden kann, dafs aber seine Scheidung von Blei und Kupferoxyd, welche Metalle durch

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt werden, mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Eine Auflösung, welche Blei, Kupfer und Wismuthoxyd enthält, wird durch kohlensauren Baryt in der Kälte vollkommen zersetzt; es wird aufser Wismuthoxyd keine Spur der beiden andern niedergeschlagen. Eben so vollkommen ist die Scheidung des Wismuthoxyd nach dieser Methode von Kobalt, Mangan und Nickel, obgleich bei diesen vermittelst Schwefelwasserstoff derselbe Zweck erreicht wird, jedoch mit mehr Mühe, indem das gefällte Schwefelmetall (Schwefelwismuth) in Salpetersäure oxydirt werden mufs, während man den Niederschlag mittelst Baryt nur in Schwefelsäure aufzulösen und niederzuschlagen hat. Sehr viele Kobalterze enthalten Wismuthoxyd, und gerade für die Analyse dieser eignet sich diese Methode vorzugsweise.

Antimonoxyd und Zinnoxyd werden aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt vollständig niedergeschlagen; sie verhalten sich hierin genau wie Eisen- und Wismuthoxyd. Bei sehr vielen Analysen, welche im Leben häufig vorkommen, gewährt diese Methode grofse Bequemlichkeit. Ich will hier nur zwei Beispiele anführen. Das gewöhnliche Zinn wird häufig zu Küchengeschirren benutzt und es ist von Wichtigkeit, die Menge von Blei, Kupfer und Antimon darin zu bestimmen; das erstere wird meistens betrüglicher Weise zugesetzt, das Kupfer, um diesem Gemisch mehr Härte zu geben. Wenn man dieses Zinn in Salzsäure auflöst, so lange Chlor durchleitet, bis alles Zinnoxydul in Zinnoxyd verwandelt ist und nachher kohlensauren Baryt kalt zusetzt, so werden Zinnoxyd und Antimonoxyd gefällt, während Kupfer und Blei aufgelöst bleiben und leicht erkannt werden. Man kann auf dieselbe Art bei Prüfung des käuflichen Schwefelantimons auf Blei verfahren.

Aber man hat für Zinn und Antimon nur ein Mittel (diese Methode ist von Hrn. Gay-Lussac angegeben), um beide zu trennen, nämlich durch metallisches Zinn, von welchem das Antimon leicht und vollständig niedergeschlagen wird; allein kohlensaures Baryt läfst sich in mehreren Fällen, wo man das Zinn direct bestimmen will, was diese Methode nicht erlaubt, sehr gut anwenden, denn nur das Zinnoxyd wird in der Kälte von kohlensaurem Baryt gefällt; ein Zinnoxydulsalz erleidet dadurch nicht die geringste Zersezzung. Aus einer Auflösung von Zinnchlorür, welcher man Antimonchlorid zugesetzt hat, schlägt sich durch kohlensauren Baryt alles Antimonoxyd vollständig nieder, während Zinnoxydul gelöst bleibt. Es ist klar, dafs bei dieser Scheidung der Contact der Luft mit der Auflösung möglichst vermieden werden mufs, denn man weifs wie leicht das Zinnchlorür sich zerlegt, wenn es Sauerstoff aufnimmt.

Chromoxyd besitzt in allen seinen Verbindungen eine so grofse Aehnlichkeit mit dem Eisenoxyde, dafs man schon a priori schliefsen konnte, dafs es sich gegen kohlensauren Baryt auf dieselbe Weise verhalten werde. Eine Auflösung von Chromoxyd in Chlorwasserstoffsäure wird in der That durch kohlensauren Baryt in der Kälte vollständig zersetzt, alles Chromoxyd wird niedergeschlagen. Man hat darin ein sehr einfaches Mittel, um das Chromoxyd von Kobalt, Nickel, Mangan und allen den Oxyden zu scheiden, welche ich bei dem Eisenoxyd erwähnt habe; allein wichtig wird dieses Mittel besonders bei der Trennung des Eisens von dem Chrom, wenn beide in einer Auflösung enthalten sind. Man weifs dafs bei dem Schmelzen eines Minerals, welches Chrom und Eisen enthält, mit Salpeter das Chrom sich in Chromsäure verwandelt und sich mit Kali verbunden auflöst, während das Eisenoxyd zurückbleibt, aber wenn man diese beiden Metalle in einer sauren Auflösung trennen will, so hat man grofse

Digitized by Google

Schwierigkeiten zu überwinden. Aetzende fixe Alkalien lösen zwar das Chromoxyd leicht auf, allein aus einem Gemenge von Eisenoxyd mit Chromoxyd kann letzteres auf diese Weise nur unvollständig getrennt werden; wenn man aber die Auflösung beider Metalle in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffsäure sättigt, so dafs alles Eisen in Oxydul verwandelt wird und man kohlensauren Baryt zusetzt, so fällt das Chromoxyd vollständig nieder, während das Eisen als Oxydul gelöst bleibt, das Schwefelwasserstoffgas, welches in der Flüssigkeit enthalten ist, verhindert hier den Uebergang des Eisenoxyduls in Oxyd und mithin die Zersetzung des Eisensalzes.

Auflösungen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul werden durch kohlensauren Baryt genau so zersetzt wie Wismuthoxyd; man kann mithin in allen Fällen, wo dieses Metall von andern getrennt werden soll, welche wie Quecksilber von Schwefelwasserstoff gefällt werden, kohlensauren Baryt in salpetersauren Auflösungen mit Vortheil anwenden.

Man hat, wie ich erwähnt habe, die kohlensauren Erdsalze zur Scheidung mehrerer Oxyde vorgeschlagen, aber ohne dafs diese Mittel die Aufmerksamkeit erregt haben, die sie in so hohem Grade verdienen. Gewifs liegt die Ursache, dafs ihre Anwendung bei den Chemikern der Erwartung nicht entsprach, hauptsächlich darin, dafs man auf die Temperatur nicht Rücksicht nahm, worauf allein die sichere und vollkommne Scheidung beruht.

Ich habe das Verhalten einer grofsen Reihe von Metallauflösungen gegen unauflösliche kohlensaure Erden und Metalloxyde untersucht: die Beschreibung dieser Versuche wird dazu dienen, den Rang dieser Scheidungsmittel festzustellen. Die Wirkung dieser Körper richtet sich hauptsächlich nach der Temperatur und auch nach der Säure, in welcher das zu fällende Metalloxyd aufgelöst ist.

Man hat es in der Analyse hauptsächlich mit salpeter-

Digitized by Google

sauren Salzen oder mit Auflösungen von Chlormetallen zu thun. Betrachten wir zuvörderst das Verhalten kohlensaurer Salze, von kohlensaurem Baryt, Kalk, Magnesia gegen Auflösungen von Chlormetallen, so finden wir, dafs Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, Chlormangan, Chlorkupfer durch Kochen mit kohlens. Kalk oder Baryt, *vollständig* zersetzt werden; die Oxyde dieser Salze werden niedergeschlagen, indem Kalk oder Baryt ihre Stelle einnimmt. Daraus geht hervor, dafs man die Erhitzung bei der Scheidung dieser Metalloxyde von andern, wie Eisen und Chrom vermeiden mufs. Diese Erfahrung steht in directem Widerspruch mit den Versuchen von Fuchs, wonach Mangan, Kobalt und Nickel durch kohlensauren Kalk nicht gefällt werden. Ich habe deshalb diese Versuche mit aller Sorgfalt wiederholt, aber stets gefunden, dafs gewöhnliche gepulverte Kreide, oder geglühter reiner kohlensaurer Kalk, der aus Chlorcalcium mit kohlensaurem Natron gefällt war, in geglühtem oder nicht geglühtem Zustande diese Eigenschaft besitzt, beim Kochen die erwähnten Metalloxyde zu fällen. Selbst phosphorsaurer Kalk (geglühte Knochen) fällt beim Kochen diese Auflösungen, aber die Oxyde werden hier als phosphorsaure Salze niedergeschlagen. Das Chlorzink und Chlorkupfer werden aus ihren Auflösungen durch Kreide und kohlensauren Baryt am leichtesten und am schnellsten gefällt; ich habe es nicht für unmöglich gehalten, dafs diese Fällung schon bei einer niederen Temperatur als die Siedhitze vor sich gehen könnte, während bei derselben Temperatur Kobalt- u. Nickelauflösungen vielleicht nicht verändert würden: diese Versuche wurden deshalb in einem Wasserbade angestellt, so dafs man willkürlich die Temperatur erheben und erniedrigen konnte, aber es zeigte sich, dafs bei allen Temperaturen über 60° die Fällung des Nickels, Kobalts, Mangans, Kupfers durch kohlensauren Kalk bewirkt wird. Es mufs allerdings bemerkt werden, dafs die

Zeit, in welcher die Fällung vollständig geschehen ist, sehr ungleich ist, dafs z. B. Kupfer und Zink früher als Kobalt und Nickeloxyd und am spätesten Manganoxydul vollständig gefällt wird.

Diese Metallsalze verhalten sich gegen kohlensaure Magnesia und gegen kohlensauren Strontian ganz auf dieselbe Art und diese Metalle werden ebenfalls vollständig niedergeschlagen, wenn ihre Oxyde an Salpetersäure gebunden waren.

Zur Trennung dieser Oxyde untereinander lassen sich die kohlensauren Erden nicht anwenden. Ich habe noch einige andere Wege versucht, um die Scheidung derselben zu bewirken und will sie hier mit einigen Worten beschreiben:

Kobalt- Nickel- und Zinkoxyde sind in reinem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak auflöslich, während Manganoxydul und Bleioxyd davon nicht aufgenommen werden; es war vorauszusehen, dafs die ersteren Oxyde in Salmiak aufgelöst werden würden, während es vielleicht bei den andern nicht der Fall wäre. Diese Metalloxyde in trockenem Zustande oder frisch niedergeschlagen lösen sich aber, keins ausgenommen, beim Kochen mit Salmiakauflösung vollständig auf, und wie es scheint besitzt jedes andere electropositive Metalloxyd ebenfalls diese Eigenschaft; phosphorsaurer, kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian, Zinkoxyd, alle diese Körper lösen sich in kochender Salmiakauflösung vollständig auf, während Ammoniak ausgetrieben wird. Dieselbe Beobachtung ist von Fuchs schon gemacht worden; ich habe die Scheidung des Kobalts von Nickel und Mangan durch andere Oxyde versucht, aber der Erfolg hat meinen Erwartungen nicht entsprochen. Setzt man zum Beispiel rothes Quecksilberoxyd zu einer Auflösung von Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorzink, so werden diese Salze vollständig zersetzt; die Oxyde werden ohne Zweifel als basische Salze niedergeschlagen, während das Quecksilberoxyd selbst seine Farbe in eine braunrothe

Digitized by

verwandelt; es entsteht hiebei eine ähnliche Verbindung von Oxyd und Chlorquecksilber, wie man aus Sublimat durch Kalkwasser oder durch unvollständig zugesetztes Alkali niederschlagen kann.

Eine Auflösung von Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd und Manganoxyd in Salpetersäure erleidet, wenn sie mit Quecksilberoxyd gekocht wird, nicht die geringste Veränderung; die Oxyde werden nicht niedergeschlagen und es bildet sich auch kein basisch salpetersaures Quecksilberoxyd, man weifs aber, wie schwach die Verwandschaft des Quecksilberoxyds zur Salpetersäure ist, indem schon blofses Wasser das neutrale Salz in ein Salz mit Ueberschufs an Säure und in Oxydhydrat zerlegt. Wenn man salpetersaures Bleioxyd mit Ammoniak, aber nicht im Ueberschufs vermischt, so erhält man einen voluminösen weifsen Niederschlag von basisch-salpetersaurem Bleioxyd. Auflösungen von salpetersaurem Kobalt, Nickel und Zink, oder Chlorkobalt, Chlornickel und Chlorzink mit diesem basisch-salpetersaurem Bleioxyd gekocht werden vollständig zersetzt und die Oxyde niedergeschlagen. Auf dieselbe Weise verhalten sich diese Auflösungen gegen Zinnoxydul, wovon sie in der Siedhitze ebenfalls gefällt werden.

Eine Scheidung des Zinkoxyds von Kobalt und Nickeloxyd, welche ich zu erlangen hoffte, konnte auf diesem Wege nicht erreicht werden; ich habe in dieser Beziehung noch folgende Versuche angestellt. Man kennt bis jetzt nur eine sichere und zuverlässige Methode, um Zinkoxyd von Kobalt und Nickeloxyd zu trennen; sie besteht darin, dafs man über das bekannte Gewicht dieser Oxyde in trockenem Zustande chlorwasserstoffsaures Gas leitet, während man sie bis zum Glühen erhitzt; es entsteht in diesem Falle Chlornickel und Chlorzink, aber letzteres ist flüchtig und kann bei Rothglühhitze vollständig von dem Chlornickel entfernt

werden; indem man sodann das zurückbleibende Chlormetall wiegt, läfst sich leicht das Gewicht von Zinkoxyd berechnen, womit es gemengt war. Diese Methode ist sehr gut, aber die Schwierigkeit, sie mit Genauigkeit auszuführen, macht eine einfachere sehr wünschenswerth. Wenn man eine Auflösung von Zinkoxyd und Nickeloxyd mit Kalihydrat vermischt, so werden beide anfangs vollständig niedergeschlagen, aber ein Ueberschufs löst besonders beim Kochen einen grofsen Theil Zinkoxyd auf, aber stets bleibt etwas Zinkoxyd dem Nickeloxyd beigemengt, so dafs man diese Methode, welche sich ihrer Einfachheit wegen vor allen andern zuerst darbietet, schon längst als ungenau in der Analyse verbannt hat. Wenn man ein Gemenge von beiden Oxyden, so wie sie aus Auflösungen durch kohlensaures Natron gefällt worden sind, mit chlorigsaurem Natron im Ueberschufs erwärmt, so verändert sich die Beschaffenheit des Niederschlags; er wird schwarz und flockig, indem sich das Nickeloxyd in Hyperoxyd verwandelt. Es war zu hoffen, dafs die innige Verbindung des Nickeloxyds und Zinkoxyds durch die Sauerstoffaufnahme des erstern aufgehoben würde, so dafs sich jetzt durch Kochen mit Kalihydrat, von welchem das Nickeloxyd keine Veränderung erleidet, alles Zinkoxyd scheiden liefse: alle Wege aber, die ich einschlug, gaben mir kein sicheres Resultat. Stets gab das Nickelhyperoxyd, nachdem es mit Kalihydrat ausgewaschen und getrocknet worden war, wenn es in einer Glaskugel in Salzsäuregas erhitzt worden; etwas Chlorzink; seine Quantität war allerdings sehr gering, aber immer grofs genug, um Mifstrauen gegen die Methode zu erwecken. Ich glaubte anfangs, dafs eine Portion Nickeloxyd der Verwandlung in Hyperoxyd entgangen sey, allein wenn ich auch diese beide Metalle vorher in Schwefelmetalle verwandelte, und nachher mit chlorigsaurem Natron wieder oxydirte und mit Kali kochte, so war der Erfolg nicht gün-

Digitized by

stiger. Merkwürdig ist übrigens die ausnehmend leichte Zersetzbarkeit des Nickelhyperoxyds in einer sauren oder neutralen Flüssigkeit. Das Erhitzen mit bloſsem Wasser oder mit Wasser, welches eine Spur Salpetersäure oder eine andere Säure enthielt, veranlaſste sogleich die Zersetzung desselben unter starkem Aufbrausen von freigewordenem Sauerstoffgas. In einer Flüssigkeit, die Alkali im Ueberschuſs enthält, kann man das Nickelhyperoxyd kochen ohne die geringste Zersetzung.

Ich stellte dieselben Versuche mit Zink und Kobalt an, aber mit eben so wenig günstigem Erfolg; das chlorigsaure Natron verwandelte anfänglich das Kobaltoxyd in Hyperoxyd, sodann in Kobaltsäure, welche der Flüssigkeit eine grüne Farbe ertheilte. Bei dem Abdampfen wurde die Kobaltsäure zersetzt und es fiel Hyperoxyd nieder.

Bei einem andern Versuche wurde ein Gemenge von salpetersaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Nickeloxyd in einem Platintiegel bis zur Trockne abgedampft; ich lieſs die Masse schwach glühen und erhielt auf diese Art einen Rückstand von basisch salpetersaurem Zinkoxyd und Nickelhyperoxyd, welche ich mit Essigsäure erwärmte, aber ohne zu kochen. Die Essigsäure war mit zehn Theilen Wasser verdünnt; ich hoffte, daſs das Zink sich auflösen und das Nickelhyperoxyd zurückbleiben würde; nachdem das letzte aber gewaschen und getrocknet war, ergab sich bei dem Glühen desselben in chlorwasserstoffsaurem Gas ein Gehalt von Zink; in einem andern Versuche wurde das Gemenge von basisch salpetersaurem Zinkoxyd und Nickelhyperoxyd mit Kalihydrat geschmolzen. Nachdem der Rückstand mit Wasser ausgekocht, filtrirt und der Niederschlag von Nickelhyperoxyd auf Zink geprüft worden war, so zeigte sich, daſs er ebenfalls davon zurückgehalten war; ich wiederholte den Versuch, indem ich das zinkhaltige Nickelhyperoxyd mit verdünnter Salpetersäure digerirte, aber ohne besseren Erfolg.

Digitized by Google

Ich versuchte die Verflüchtigung des Chlorzinks durch Mischung und Glühen mit Salmiak zu erleichtern; zu diesem Zweck wurde eine Auflösung, welche Chlorzink, Chlornickel und Chlorammonium enthielt, in einer weiten Platinschale abgedampft und bis zum Glühen erhitzt, das Zink liefs sich aber auf diesem Wege ebenfalls nicht vollständig von dem Nickel trennen.

Ueber die Scheidung der Bittererde von Kali und Natron.

Die Umständlichkeit der gewöhnlichen Scheidungsmethoden dieser Körper veranlafst mich, eine andere in Anregung zu bringen, die ich dem Wesen nach zur Prüfung des Bittersalzes auf einen Gehalt an Glaubersalz (Mag. f. Pharm. Bd. 35 S. 118) vorgeschlagen habe. Nach diesem Verfahren wird das Bittersalz mit Schwefelbaryum gefällt, wodurch alle Bittererde von dem Natron abgeschieden wird; letzteres bleibt als Schwefelnatrium gemengt mit einem Ueberschufs von Schwefelbaryum in der Auflösung zurück, und durch Neutralisiren mit Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen, erhält man den Gehalt an Glaubersalz mit aller Schärfe, die man nur verlangen kann. Es versteht sich von selbst, dafs dieser Weg auch zu solchen Scheidungen mit dem nämlichen Erfolge benutzt werden kann, wo die Alkalien und die Bittererde an andere Säuren gebunden sind. Directe Versuche, die ich durch Hrn. Demarçay anstellen liefs, haben ganz zuverlässige Resultate gegeben. Zuweilen erhält man in der Flüssigkeit, woraus die Bittererde mit Schwefelbaryum gefällt war, nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure und sodann mit Ammoniak vermittelst phosphorsauren Ammoniaks noch eine schwache Trübung, allein diese rührte stets von Kalk her, von dem die gewöhnliche Bittererde selten ganz frei ist.

Digitized by Google

Zum Fällen nimmt man krystallisirtes und mit kaltem Wasser abgewaschenes Schwefelbaryum, so wie es sich aus einer gewöhnlichen heifsen Auflösung eines stark geglühten Gemenges von Schwerspath und Kohle absetzt.

Die Anwendung des Aetzbaryts anstatt des Schwefelbaryums gibt ganz dasselbe Resultat. *J. L.*

Ueber Arsenikgehalt des Phosphors

von

C. F. Bärwald und C. Wittstock.

Veranlassung zu nachfolgenden Versuchen gab eine Beobachtung des Apothekers Hertz in Berlin, welcher wahrnahm, dafs eine nach der preufsischen Pharmakopöe verfertigte Phosphorsäure aus Phosphor mit Salpetersäure, durch wässerige Hydrothionsäure sich nach einiger Zeit gelb färbte. — Bärwald verfolgte diese Beobachtung und fand sie auch bei seiner selbst aus Phosphor bereiteten Säure bestätigt. Die Säure blieb auf Zusatz von Hydrothionsäure anfangs klar, färbte sich aber nach einiger Zeit, und nach 24 Stunden hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet. Er liefs nun durch eine gröfsere Menge Phosphorsäure aus Phosphor hydrothionsaures Gas strömen, und erhielt von 1 Pfund 8 Gran gelben Niederschlag, der mit kohlensaurem Natron vermengt, in einer Glasröhre durch trockenes Wasserstoffgas zerlegt wurde. Es legte sich am obern Theil der Röhre eine metallähnliche Lage ab, welche sowohl durch das Ansehen als auch durch den knoblauchartigen Geruch, den sie auf glühender Kohle verbreitete, sich unzweifelhaft als *reguliniſches Arsenik* zu erkennen gab. Phosphorsäure aus andern Apotheken Berlins verhielt sich *ebenso*.

Weitere Versuche überzeugten Bärwald, dafs weder die angewendeten Gefäfse, noch die Salpetersäure, welche zur Phosphorsäure verwendet wurde, noch das hydrothionsaure Gas arsenikhaltig waren, *sondern der Arsenikgehalt lediglich vom Phosphor selbst herrührte.* Auch erfuhr derselbe von einem andern Apotheker, dafs das Wasser, worin Phosphor lange Zeit aufbewahrt wurde, zuweilen arsenikhaltig sey, was Wittstock bestätigte. *Selbst bereiteter Phosphor war jedoch arsenikfrei.* Versuche ergaben indefs, dafs Phosphor eine beträchtliche Menge Arsenik aufnehmen konnte, ohne dafs seine äufsere Beschaffenheit merklich eine Veränderung zeigte, nur dafs er im Verhältnifs zum Arsenikgehalt dunkler, mehr graugelb (besonders die Oberfläche) erschien. Bei sehr beträchtlichem Arsenikgehalt war das Gemische stahlgrau, aber weich, zähe und knetbar wie Wachs.

Bärwald macht mit Recht darauf aufmerksam, dafs man bei der Prüfung der Phosphorsäure auf Arsenik mit Hydrothionsäure die Probe wenigstens 24 Stunden lang stehen lassen müsse, weil die Farbe, besonders bei geringem Gehalte erst spät zum Vorschein komme, indem das Arsenik als Säure darin enthalten sey, die erst nach längerer Zeit als Schwefelarsenik abgeschieden werde.

Arsenikhaltige Phosphorsäure läfst sich übrigens mittelst Hydrothionsäure leicht von Arsenik befreien. Man darf nur in die flüssige Säure überschüssig hydrothionsaures Gas leiten und das Gemische in verstopften Gefäfsen einige Tage hinstellen, oder zur Beschleunigung der Ablagerung des Schwefelarseniks *gelinde*, ja *nicht* stark! erwärmen und dann filtriren; es scheidet sich alles Arsenik aus und die überschüssige Hydrothionsäure wird durch Erhitzen und Verdampfen entfernt.

Eine andere Methode, die noch phosphorige Säure enthaltende arsenikhaltige Phosphorsäure im Platintiegel so weit

zu verdampfen, bis sie sich trübt und Arsenik sich als ein schwarzes Pulver ausscheidet, das man nach Verdünnen der Säure durch Filtriren davon trennt, wird von Wittstock nicht für praktisch gehalten, weil Verlust dabei eintritt. Die phosphorige Säure oxydirt sich nämlich hier auf Kosten der Arsenik- oder arsenichten Säure und regulinisches Arsenik scheidet sich aus. Hiebei entweicht aber viele phosphorige Säure.

Bärwald suchte auch den Phosphor von seinem Arsenikgehalt durch Salpetersäure zu befreien. Er behandelte einen Theil Phosphor mit 2 Theilen Salpetersäure von 1,200 spec. Gew. in der Wärme im Wasserbad eine halbe Stunde lang, und es gelang ihm im Kleinen, ihn so fast arsenikfrei zu erhalten, indem die saure Flüssigkeit stark auf Arsenik reagirte.

Wittstock wiederholte diesen Versuch, aber selbst nach 3maligem Behandeln des Phosphors mit Salpetersäure, wodurch er auf $^1/_6$ seines anfänglichen Gewichts verschwunden war, konnte er ihn nicht völlig arsenikfrei erhalten, obgleich die ersten Portionen Säure am meisten Arsenik enthielten.

Auch durch Destillation läfst sich der Phosphor nicht vom Arsenik befreien. Hiebei bleibt nach Wittstocks Versuchen ein pulveriger Rückstand von prächtig karminrother Farbe, der beim Verbrennen mit Kohle umhüllte Phosphorsäure lieferte. W. glaubt darum, dafs aller Phosphor Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoff enthalte.

Wittstocks Versuche bestätigten in der Hauptsache die Versuche von Bärwald. Derselbe leitet den Arsenikgehalt des Phosphors von der zur Ausscheidung der Phosphorsäure angewendeten Schwefelsäure her. Er beschreibt die Cautelen genau zur Erhaltung einer reinen Phosphorsäure aus arsenikhaltigem Phosphor. Man behandelt Phosphor mit

seinem 13fachen Gewicht Salpetersäure von 1,200 spec. Gew. in geräumigen gläsernen Gefäfsen mit enger Mündung oder Destillirapparaten in der Wärme, bis aller Phosphor aufgelöst ist und verdampft. Ist die Flüssigkeit zur Hälfte verdampft, dann tritt auf einmal wieder heftige Reaction und Entwickelung von rothen Dämpfen ein. Wittstock leitet dieses daher, dafs er annimmt, die verdünnte Salpetersäure oxydire den Phosphor anfangs nur zu phosphorichter Säure und erst bei gehöriger Concentration oxydire sich diese auf Kosten der noch vorhandenen Salpetersäure vollkommen zu Phosphorsäure; daher mufs mit Zusatz von Salpetersäure fortgefahren werden, so lange sich beim Erhitzen noch rothe Dämpfe entwickeln. Das fernere Verdampfen geschieht bei Mangel an Platingefäfsen am zweckmäfsigsten in reinem (Berliner) Porcellan (da Glas und andere irdene Gefäfse stark davon angegriffen werden), bis keine Salpetersäure mehr entweicht, welches der Fall ist, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 150° R. angenommen hat, und ungefähr das 4fache des angewendeten Phosphors ausmacht. Hierauf wird die bis auf 12 Theile von 1 Theil Phosphor verdünnte Säure auf angeführte Art mit Hydrothionsäure gereinigt. Zur leichten Entfernung aller Hydrothionsäure schlägt Wittstock frisch geglühte mit Salpetersäure behandelte und dann wohl gewaschene Pflanzenkohle vor, welche beim Schütteln damit augenblicklich allen Geruch verschwinden macht. Die so gereinigte Säure enthält weder Arsenik noch sonst schädliche Metalle, nur eine Spur Eisen.

(Auszug aus dem Berlinischen Jahrbuch der Pharmacie Bd. XXXIII 2te Abtheilung S. 113 ff.)

Digitized by Google

Nachtrag der Redaction,
über Arsenikgehalt des Phosphors.

Gewohnt in den Annalen nach unserer besten Ueberzeugung nur positive Thatsachen aufzunehmen, haben wir die Mittheilung der so nachtheiligen Verunreinigung des käuflichen Phosphors mit Arsenik so lange aufgeschoben, bis wir uns durch eigne Versuche über die allgemeine Verbreitung von arsenikhaltigem Phosphor Gewifsheit verschafft hatten.

Wir haben in der That gefunden dafs Phosphor, welcher von Droguisten in Frankfurt bezogen war, eine reichliche Menge Arsenik enthält; nachdem er durch Kochen mit Salpetersäure in Phosphorsäure verwandelt, und diese mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt worden war, erhielt man einen gelben Niederschlag, welcher nach Berzelius Methode, die eben so leicht auszuführen als zuverlässig ist, mit kohlensaurem Natron gemengt, mittelst Wasserstoffgas reducirt, unzweifelhaften metallischen Arsenik lieferte. Zu diesem Versuche reicht 1 Quentchen Phosphor vollkommen hin.

Wir haben ferner die Erfahrung von Bärwald und Wittstock, dafs sich bei Oxydation des Phosphors in verdünnter Salpetersäure gröfstentheils nur phosphorige Säure bildet, vollkommen bestätigt gefunden. Wenn diese saure Auflösung zur Entfernung der Salpetersäure abgedampft wird, so entwickelt sich bei einem gewissen Concentrationsgrade Phosphorwasserstoffgas, wodurch alle darin enthaltene Arsenik- oder arsenige Säure reducirt wird; es scheidet sich ein schwarzes schweres Pulver von metallischen Arsenik ab.

Man kann nach diesen Thatsachen ohne weiteres in jedem käuflichen Phosphor einen Arsenikgehalt voraussetzen und es mufs die Aufmerksamkeit von Aerzten und Medicinalbehörden in so fern rege machen, als die daraus bereitete

Phosphorsäure, die in den Officinen häufig verordnet wird, jederzeit eine gewisse Menge der giftigsten unter allen Säuren, der Arseniksäure, enthalten mufs.

Die Bereitung der Phosphorsäure aus käuflichem Phosphor mufs nach diesen Erfahrungen gänzlich verworfen werden, denn wenn auch die Abscheidung des Arseniks in den Händen eines jeden Apothekers liegt, so gibt sie doch, wenn auch dem Chemiker, doch nicht dem Publicum, Bürgschaft genug für seine gänzliche Entfernung. Wir wissen dafs in Flüssigkeiten, die wenig Arseniksäure enthalten, wenn sie mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt sind, oft erst in 8 oder 14 Tagen Schwefelarsenik niederfällt, und gerade dieser sonderbare Umstand macht eine Prüfung und Controle unsicher.

Die Reduction der Arseniksäure durch phosphorige Säure gibt ein zuverlässigeres Mittel zu ihrer Abscheidung. Wenn man salpetersäurefreie Phosphorsäure mit etwas phosphoriger Säure versetzt und abdampft, was in einer Porzellanschale recht gut geschehen kann, so scheidet sich der Arsenik, wie oben erwähnt als schwarzes Pulver ab, indem sich Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Als Darstellungsmethode scheint mir folgender Weg am besten zu seyn. Man oxydirt wie gewöhnlich 2 Theile Phosphor durch verdünnte Salpetersäure, dampft ab, um die Salpetersäure zu entfernen, bis sich Arsenik abgeschieden hat. Zu gleicher Zeit läfst man einen Theil Phosphorstangen, in Glasröhren eingeschlossen auf einem Trichter im Keller zerflieſsen und bedient sich der erhaltenen phosphatigen Säure (Gemenge von phosphoriger Säure mit Phosphorsäure) zur zweiten Reinigung der erhaltenen Phosphorsäure; sie wird nämlich mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt, mit phosphatiger Säure versetzt und zum zweitenmal abgedampft; wenn sich in diesem Falle noch Arsenik abscheidet, so mufs nach neuem Zusatz von phosphatiger Säure die Abdampfung wiederholt werden.

Digitized by Google

Man sieht übrigens durchaus nicht ein, warum man nicht gesetzlich bestimmen sollte, dafs alle medicinische Phosphorsäure nur aus Knochen, und nicht aus Phosphor, von dem Apotheker selbst bereitet werden darf; man hat damit freilich etwas mehr Umstände, aber man erhält sie wohlfeiler und vorzüglich reiner wie aus Phosphor. Wie kann hierbei der Preis von Weingeist oder Ammoniak, um sie von Kalk zu reinigen, in Anschlag kommen. Wir haben früher (diese Ann. Bd. IX S. 255 Anmerk.) eine Methode angegeben, um ohne Weingeist etc. kalkfreie Phosphorsäure zu gewinnen, blos dadurch dafs man die Quantität der Schwefelsäure vermehrt.

Dafs der Gyps in schwefelsäurehaltiger Phosphorsäure unauflöslich ist, ist keine auffallendere Thatsache als dafs z. B. schwefelsaures Kali in einer Kalilauge von 1,35 — 1,38 absolut unauflöslich ist. Ich weifs nicht ob die Thatsache bekannt ist, dafs bei Bereitung von Aetzkali, wenn die Lauge bis zu dem bemerkten spec. Gewicht abgedampft ist und das schwefelsaure Kali sich nach dem Erkalten der Lauge vollkommen abgesetzt hat, dafs sie alsdann absolut frei von Schwefelsäure ist. Mit Salpetersäure neutralisirt und mit einem Barytsalz versetzt, bemerkt man nicht das geringste Zeichen von Trübung.

Die Phosphorsäure aus Knochen enthält übrigens stets Magnesia; aus diesem Grunde allein ist eine weitere Auflösung derselben in Weingeist, oder Neutralisiren mit Ammoniak etc. zu ihrer gänzlichen Reinigung unerläfslich.

Man würde sich übrigens gewaltig täuschen, wenn man eine Phosphorsäure, die nach Sättigung mit Ammoniak vollkommen klar bleibt, ohne weiteres für frei von Kalk erklären wollte. Wenn man z. B. gewöhnliche Phosphorsäure glüht, sodann in Wasser löst, mit Ammoniak übersättigt und nun Kalkwasser zusetzt, so wird nicht der geringste Nieder-

schlag erfolgen, ja man kann eine beträchtliche Quantität einer Chlorcalciumlösung zusetzen, ohne dafs ein bleibender Niederschlag entsteht. So bemerkt man häufig, dafs bei der Bereitung von Phosphorsäure aus Knochen die abgedampfte syrupähnliche Säure sowohl durch Weingeist als auch durch Ammoniak gefällt wird, und dafs jede Reaction auf Kalk aufhört, sobald die nämliche Säure weiter abgedampft und bis zum Glühen erhitzt wird. Man ist alsdann in dieser kalkhaltigen Säure durch kein Reagens im Stande den Kalk zu entdecken.

Die Ursache liegt darin, dafs die nach dem Glühen von gewöhnlicher Phosphorsäure entstehende Modification, welche Clarke Metaphosphorsäure nennt, mit Ammoniak übersättigt die Eigenschaft besitzt, eine grofse Menge metaphosphorsauren Kalk aufzulösen; läfst man die Mischung aber einige Tage stehen, so geht die Metaphosphorsäure in eine andere Modification über, die Flüssigkeit gelatinirt und wird opalisirend.

Es versteht sich von selbst, dafs man zu allen Darstellungen der Phosphorsäure aus Kalk eine arsenikfreie Schwefelsäure anwenden müsse. *J. L.*

Ueber die Produkte der Destillation krystallisirter Aepfelsäure

von

J. Pelouze.

(Von dem Verfasser für die Annalen eingesendet.)

Vauquelin ist der erste Chemiker, welcher sich mit der trockenen Destillation der Aepfelsäure beschäftigt hat; neben den gewöhnlichen Produkten der Zerstörung von Pflanzenstoffen erhielt er ein weifses krystallinisches Sublimat,

Digitized by

dessen Eigenschaften von denen der gewöhnlichen Aepfelsäure abzuweichen schienen.

Später stellte Braconnot über denselben Gegenstand einige Versuche an, und er fand als Resultut derselben einen andern ebenfalls krystallinischen Körper, der bei weitem weniger flüchtig war als der ersterwähnte.

Lassaigne wiederholte und erweiterte die Versuche Braconnots. Er fand, dafs die von letzterem Chemiker erhaltenen Krystalle saure Eigenschaften besafsen und er untersuchte einige ihrer Salze. Uebrigens war die Zusammensetzung, Bildung und die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser beiden Säuren so gut wie unbekannt und sie erheischten neue Untersuchungen.

Liebig hat ganz kürzlich die Verbindungen der Aepfelsäure mit einigen Basen untersucht. Er fand, dafs sie die nämliche Zusammensetzung wie die citronensauren Salze besitzen und bestätigte auf diese Weise die vollkommen gleiche Zusammensetzung der Aepfelsäure mit der Citronensäure.

Ich habe selbst die Analyse der Aepfelsäure und die Bestimmung ihrer Sättigungscapacität in dem krystallinischen äpfelsauren Bleioxyd unternommen, hauptsächlich um mich zu vergewissern, dafs meine Aepfelsäure vollkommen rein war. Ich fand dieses Salz aus 1 At. Oxyd, 1 At. Säure und 3 At. Wasser zusammengesetzt, nach der Formel $C_4 H_4 O_4 + 3 O H_2$. Dies stimmt mit den Analysen von Liebig vollkommen überein.

Die Säure wurde aus diesem Bleisalz vermittelst Schwefelwasserstoffsäure abgeschieden, und nachdem sie in ihrem ganzen Verhalten sich als reine Aepfelsäure zu erkennen gegeben hatte, zur Krystallisation gebracht. Die krystallisirte Aepfelsäure fand ich aus 1 At. Aepfelsäure $C_4 H_4 O_4$ und 1 At. Wasser zusammengesetzt, bei 120° verliert sie nichts von ihrem Wassergehalt, nur durch ihre Sättigung mit Ba-

sen kann das Hydratwasser abgeschieden werden. Nach diesen vorläufigen Versuchen bin ich zur trocknen Destillation in einem Oelbade geschritten, vermittelst eines Thermometers konnten die Temperaturen genau beobachtet werden.

Die Aepfelsäure kommt bei 83° in Fluſs, bei 176° zerlegt sie sich gänzlich in Wasser und zwei Pyrogensäuren, ohne daſs die kleinste Spur von Kohle oder ein gasförmiges Produkt dabei frei wird.

Man sieht längs den Wänden der Retorte eine farblose Flüssigkeit in die Höhe gehen, welche sich bald in schöne prismatische Krystalle verwandelt. Die andere weit weniger flüchtige Säure folgt ihr nur von weitem und bleibt zum groſsen Theil auf dem Boden der Retorte in Gestalt einer haufigen krystallinischen Masse. Nach zwei Stunden, wenn man etwa mit 10 Grammen gearbeitet hat, ist die Verwandlung beendigt.

Um Wiederholungen und Umschreibungen zu vermeiden, will ich gleich von vorn herein die beiden Säuren durch besondere Namen unterscheiden; ich nenne die erste, die flüchtigere, *Maleinsäure*, die andere *Paramaleinsäure*.

Wenn man die Retorte anstatt zu 176° sogleich und so schnell als thunlich auf 200° erhitzt und diese Temperatur beibehält, so erzeugen sich die nämlichen Produkte, aber ihre relative Menge ist jetzt eine andere; man erhält nämlich in diesem Falle eine bei weitem gröſsere Menge der flüchtigeren Säure, der Maleinsäure.

Wenn im Gegentheil die Temperatur 150° nicht übersteigt, so erhält man so zu sagen nichts als Wasser und Paramaleinsäure.

Diese dem Ansehen nach so sonderbare Thatsachen finden ihre natürliche Erklärung in den folgenden Versuchen, deren Resultat sehr merkwürdig ist.

Maleinsäure.

Die krystallisirte Maleinsäure schmilzt bei 130° und kommt in volles Kochen bei 160°; sie zerlegt sich bei dieser Temperatur in Wasser und in wasserfreie Säure, welche die nämliche Zusammensetzung besitzt wie in ihren Salzen. Wenn sie einer schnellen Destillation in einer Retorte unterworfen wird, deren Hals sehr stark geneigt ist, so dafs das Uebergegangene nicht zurückfallen kann, so bleibt kein Rückstand; höchstens bemerkt man einige Spuren farbloser Krystalle von Paramaleinsäure.

Wenn man die Maleinsäure, anstatt sie auf 160° zu erhitzen, einige Grade über ihrem Schmelzpunkt im Flufs erhält, so sieht man sie nach und nach in Paramaleinsäure übergehen, und da diese bei 200° noch fest ist, so läfst sich das Gefäfs, worin sie enthalten ist, bis zu dieser Temperatur und noch weiter erhitzen, ohne dafs die neuen Krystalle verschwinden. Diese Verwandlung in die isomerische Modification geht ebenfalls und viel schneller vor sich, wenn man Maleinsäure in einer langen und hohen Glasröhre kochen läfst, in der Weise, dafs man das ausgeschiedene Wasser auf die schmelzende und kochende Säure zurückfliefsen läfst. In diesem Falle geht ihre Verbindung noch leichter vor sich und die Paramaleinsäure, welche hervorgebracht worden ist, steht der ersteren in ihrer Reinheit nicht nach.

Ich habe mich überdies versichert, dafs diese Verwandlung auch in einer Röhre vor sich geht, welche hermetisch verschlossen ist, und dafs hierbei weder etwas abgegeben noch aus der Luft etwas aufgenommen wird.

Nach den angeführten Thatsachen erklären sich die Veränderungen, welche die Aepfelsäure in ihren verschiedenen Perioden erfährt, ganz einfach.

Wenn man nämlich annimmt, was sehr wahrscheinlich ist, dafs das einzige Product der Einwirkung des Feuers auf

Digitized by Google

die Aepfelsäure bei 200° die neuerzeugte Maleinsäure ist, so wird die Verwandlung der ersteren sehr schnell vor sich gehen, die flüchtige Maleinsäure wird ins Kochen kommen und sich schnell aus der Retorte in die Vorlage begeben; da aber die Verwandlung nicht in einem Augenblick vor sich geht, sondern im Gegentheil eine längere Zeit als die bloſse Sublimation bedarf, so ist die Bildung einer kleinen Quantität Paramaleinsäure nicht zu verhindern, die erstere Säure muſs aber vorwalten, was der Versuch in der That beweist.

Wenn man wie erwähnt die Aepfelsäure lange Zeit einer constanten Temperatur von 150° aussetzt, und man nachher die Destillationsprodukte auffängt, so wird die Paramaleinsäure vorherrschend.

Endlich bemerkt man bei 176°, daſs die beiden Säuren ziemlich genau in dem nämlichen Verhältniſs entstehen.

Die wasserhaltige Maleinsäure bildet Krystalle, deren Form von einer rhomboidischen Säule abgeleitet zu seyn scheint: sie ist geruchlos; ihr Geschmack, anfangs sauer, ist nachher sehr unangenehm ekelerregend; sie ist in Wasser und Weingeist sehr löslich; diese Auflösungen röthen Lakmus; überläſst man sie der Verdunstung in einem offenen Gefäſse an der Lutt, so zeigt sie dieselbe Erscheinung wie das rothe Kaliumeisencyanid; anstatt sich in der Flüssigkeit zu krystallisiren, steigt sie an den Wänden und über die Wände hinaus und bildet mannigfaltige Vegetationen.

Kalkwasser schlägt die Maleinsäure nicht nieder; sie bildet im Barytwasser, einen weiſsen Niederschlag, der sich in einigen Augenblicken in glänzende Blättchen verwandelt; ein Ueberschuſs von Barytwasser oder der Säure löst den Niederschlag wieder auf, was übrigens auch von zugesetztem Wasser allein schon bewirkt wird.

Chlorbaryum, Chlorcalcium, Eisenoxydsalze und salpetersaures Silber sind ohne Wirkung auf die Maleinsäure.

Digitized by Google

Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium wird durch maleinsaures Kali nicht getrübt, wenn gleich maleinsaurer Kalk sehr wenig löslich ist; läfst man aber die Mischung eine Zeitlang stehen, so setzen sich nach einigen Tagen krystallinische Nadeln ab, welche, einmal gebildet, sich nur sehr schwer und in einer grofsen Menge Wasser wieder auflösen.

Essigsaures Bleioxyd bringt in verdünnter Maleinsäure einen häufigen weifsen Niederschlag hervor, welcher sich nach einigen Minuten in sehr schöne glimmerartige Blättchen verwandelt. Sind die Flüssigkeiten concentrirt und ist das Bleisalz im Ueberschufs vorhanden, so gerinnt das Ganze zu einer zitternden weifsen Masse, ganz ähnlich dem gewöhnlichen Kleister. Diese Masse behält lange Zeit hindurch diese Beschaffenheit, aber nach und nach, besonders auf Zusatz von Wasser, sieht man glänzende Krystalle daraus hervorgehen, welche zuletzt ganz die Stelle der kleisterähnlichen Masse einnehmen; es sind dies die nämlichen Krystalle, die man sogleich mit verdünnten Auflösungen und vorwaltender Säure hervorbringen kann.

Die Verbindungen der Maleinsäure mit Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und leicht krystallisirbar; die Kupfer- und Eisensalze dieser Säure sind weniger leicht löslich; die mit den organischen Basen gebildeten Salze dieser Säure sind im Allgemeinen leicht krystallisirbar und löslich. Das Bleisalz ist neutrales Salz; es enthält 3 Atome Wasser, die es durch die Wärme leicht verliert. Man erhält aus diesem Salz vermittelst Schwefelwasserstoffsäure Maleinsäure, die ganz die nämlichen Eigenschaften besitzt wie vor ihrer Verbindung mit dem Bleioxyd.

Die in dieser Abhandlung angeführten Analysen sind mit Liebigs Apparat angestellt.

I. 0,557 krystallisirte Maleinsäure, welche im luftleeren Raume getrocknet worden war, lieferte 0,174 Wasser und 0,832 Kohlensäure

II. 0,500 d. lieferten 0,158 Wasser u. 0,748 Kohlensäure

III. 0,579 — 0,188 — 0,865 —

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	41,30	41,32	41,31
Wasserstoff	3,46	3,44	3,60
Sauerstoff	55,24	55,24	55,00

Diese Analysen führen zu folgender theor. Zusammensetzung:

1 At. C	=	76,438	41,84
1 — H	=	6,239	3,41
1 — O	=	100,00	54,75
		182,677	100

In der aus Wasser krystallisirten Maleinsäure sind demnach gleiche Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; ihre Zusammensetzung ist die nämliche wie die der wasserfreien Aepfelsäure. Die Sättigungscapacität der Maleinsäure wurde durch Verbrennung des krystallisirten maleinsauren Bleioxyds erhalten:

0,782 trocknes Salz lieferten 0,540 Oxyd; daraus ergibt sich für das Atomgewicht 624,8.

I. 1,439 des nämlichen Salzes, enthaltend 0,445 Säure, geben 0,092 Wasser und 0,790 Kohlensäure

II. 1,446 lieferten ferner 0,091 Wasser u. 0,787 Kohlensäure

Diese Analysen ergeben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	49,30	48,90
Wasserstoff	2,30	2,26
Sauerstoff	48,40	48,84

Digitized by

Sie entsprechen der theoretischen Zusammensetzung:

4 C	=	305,744	49,45
2 H	=	12,479	2,02
3 O	=	300,000	48,53
		618,223	100

1,000 krystallisirtes äpfelsaures Bleioxyd verloren bei 140° 0,165 Wasser, entsprechend 3 Atomen, welche durch die Wärme ausgetrieben werden; seine Formel ist alsdann $PO + C_4 H_2 O_3$. Nach diesen Versuchen enthält die krystallisirte Maleinsäure $C_4 H_4 O_4$, 1 At. Wasser, $H_2 O$, was sie bei Sättigung mit Basen abgibt; ihre Formel wird in diesem Falle $C_4 H_2 O_3$.

Die krystallisirte wasserhaltige Maleinsäure zerlegt sich in der Wärme in wasserfreie Säure und Wasser, aber die Scheidung beider Säuren ist ziemlich schwierig; man muſs die Destillationen sehr oft wiederholen und darf nur die letzten Produkte sammeln, welche am wenigsten vom Wasser begleitet sind. So lange die Maleinsäure Wasser zurückhält, bleibt ein weiſser krystallinischer, wenig flüchtiger Rückstand von Paramaleinsäure. Man muſs deshalb die Destillationen fortsetzen, bis alle Säure sich gänzlich verflüchtigt. Sie ist alsdann ganz frei von Wasser, schmilzt bei 57° und kommt bei 176° ins Kochen.

Als wasserfreie Säure ist die Maleinsäure viel leichter zersetzbar als vorher; wenn man die Temperatur nur etwas über ihren Siedpunkt steigert, wird sie gefärbt; es entwikkelt sich Gas und ein Theil davon ist zerstört.

I. 0,782 wasserfreie Säure geben 0,153 Wasser und 1,377 Kohlensäure

II. 0,462 — — — 0,090 — — 0,815 Kohlensäure

	I.	II.
Kohlenstoff	48,67	48,78
Wasserstoff	2,17	2,10
Sauerstoff	49,06	49,12
	100	100

Diese Zusammensetzung ist identisch mit der Maleinsäure, so wie sie in den Salzen enthalten ist.

Ehe ich damit bekannt geworden war, dafs die Maleinsäure durch die Wärme ihr Krystallwasser verlor, was erst ziemlich spät geschah, stellte ich eine grofse Anzahl Analysen an, ohne zu constanten Zahlen zu gelangen; die dazu benutzte Säure war nämlich mehr oder weniger lange Zeit bei dem Schmelzen erhitzt worden, was zur Bildung von Paramaleinsäure und zu wechselnden Gemengen von wasserfreier und wasserhaltiger Maleinsäure Veranlassung gab. Die veränderlichen Resultate selbst führten zuletzt auf die Entdeckung der Paramaleinsäure und auf den Uebergang der wasserhaltigen Maleinsäure in wasserleere.

Man kann nicht daran zweifeln, dafs ähnliche Erscheinungen auch bei andern Pflanzensäuren vorkommen werden und dies mufs natürlich die sorfältigste Aufmerksamkeit auf die Bestimmung der Schmelz- und Siedpunkte der organischen Substanzen lenken, denn unter allen Agentien scheint die Wärme hauptsächlich dasjenige zu seyn, welches die Atome vorzugsweise bestimmt, in der Anordnung veränderliche Gruppen zu bilden, worauf die Isomerie beruht.

Paramaleinsäure.

Die Paramaleinsäure unterscheidet sich von der Maleinsäure durch eine grofse Reihe von Eigenschaften, von denen Lassaigne die hauptsächlichsten bestätigt hat. Sie bedarf etwa 200 Th. Wasser, um sich aufzulösen, während die andere in ihrem gleichen Gewicht Wasser verschwindet;

ihr Geschmack ist rein sauer; sie krystallisirt in breiten zusammengehäuften dünnen Säulen, deren Form schwer zu bestimmen ist, indem sie gestreift sind; sie erscheinen bald mit rhomboedrischer bald mit sechsseitiger Basis.

Der Wärme ausgesetzt schmelzen sie nur mit grofser Schwierigkeit und verflüchtigen sich erst über 200°; eine kleine Quantität verliert ihr Wasser und verwandelt sich in wasserfreie Maleinsäure.

Kalk, Baryt und Strontianwasser schlagen die Auflösung der Paramaleinsäure nicht nieder.

Sie bildet in der Kälte in essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher nicht wie das maleinsaure Salz krystallisirt; in der Wärme löst sich der Niederschlag nach Maasgabe auf wie er sich bildet, und nach dem Erkalten bilden sich aus dieser Auflösung Krystalle, von schwer bestimmbarer Form.

Von allen Kennzeichen der Paramaleinsäure ist ohnstreitig ihr Verhalten zu den löslichen Silbersalzen das ausgezeichnetste. 1 Theil Säure in 200,000 Wasser aufgelöst bildet mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen sehr sichtbaren Niederschlag, trotz der grofsen Menge Wasser, worin er vertheilt ist; ein Ueberschufs von Salpetersäure macht ihn schnell verschwinden.

Diese Unauflöslichkeit, so grofs sie auch ist, wird noch vollkommner, wenn man die Säure vorher mit einer Basis neutralisirt; sie geht alsdann so weit, dafs die filtrirte Flüssigkeit durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, und doch ist das Chlorsilber vielleicht unter allen Salzen das unauflöslichste. Ich zweifle nicht daran, dafs diese Eigenschaft in der Analyse eine Anwendung finden wird.

Das paramaleinsaure Kupfer und Eisenoxyd sind ebenfalls schwer löslich. Das erstere besitzt eine schöne grüne

Digitized by Google

Farbe, das andere ist braungelb und im Ansehen völlig dem bernsteinsauren Eisenoxyd ähnlich.

Das paramaleinsaure Kali krystallisirt in gestreiften prismatischen Blättchen; es ist wie das Natron- und Ammoniaksalz der nämlichen Säure sehr löslich. Das paramaleinsaure Bleioxyd hat dieselbe Zusammensetzung und den nämlichen Krystallwassergehalt wie das maleinsaure. Wie das letztere verliert es sein Wasser leicht und die Formel $PO + C_4 H_2 O_3 + 3 H_2 O$ drückt genau das Verhältnifs seiner Bestandtheile aus.

Durch Schwefelwasserstoffsäure kann man die Paramaleinsäure aus dem Bleisalz darstellen, aber selbst in Wasser krystallisirt behält es nicht mehr Wasser zurück als die sublimirte, nämlich nur 1 Atom, das durch Basen abgeschieden wird. Die Analyse der Paramaleinsäure lieferte folgende Zahlen:

I. 0,558 aus Wasser krystallisirte und bei 120° getrocknete Säure gab 0,182 Wasser und 0,846 Kohlensäure.

II. 0,365 sublimirte Säure lieferte 0,117 Wasser u. 0,532 Kohlensäure.

Dies gibt	I.	II.
Kohlenstoff	41,91	42,64
Wasserstoff	3,62	3,76
Sauerstoff	54,46	53,60
	100	100

Diese Zahlen stimmen gänzlich mit der Zusammensetzung der wasserhaltigen Maleinsäure überein.

I. 0,791 paramaleinsaures Bleioxyd bei 140° getrocknet lieferten 0,545 Oxyd.

Daraus ergibt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 620,4.

II. 1,000 desselben Salzes lieferten 0,691 Oxyd; Atomgewicht der Säure 623.

Digitized by Google

1,370 des nämlichen Salzes verloren bei 140° 0,223 Wasser. Auf der andern Seite hat die Analyse des trocknen Salzes Folgendes gegeben:

I. 1,398 = 0,434 Säure lieferten 0,093 Wasser u. 0,786 Kohlensäure

II. 1,136 dito — 0,074 — 0,636 Kohlensäure

In 100 erhält man demnach:

	I.	II.
Kohlenstoff	50,00	49,73
Wasserstoff	2,37	2,48
Sauerstoff	47,63	47,82

Aepfelsäure.

Ich will die Analysen der Aepfelsäure und des äpfelsauren Bleioxyds, welche ich angestellt habe, noch anführen.

0,515 krystallisirte und bei 130° getrocknete Aepfelsäure geben 0,242 Wasser und 0,820 Kohlensäure =

Kohlenstoff	36,86
Wasserstoff	4,36
Sauerstoff	58,78

entsprechend der Formel $C_4 H_4 O_4 + H_2 O$ =

4 C	36,35
6 H	4,21
5 O	59,44
	100

0,731 bei 130° getrocknetes äpfelsaures Bleioxyd lieferten 0,478 Oxyd. Atomgewicht = 738,0.

I. 1,470 getrocknetes äpfelsaures Bleioxyd = 0,508 Säure lieferten 0,172 Wasser und 0,760 Kohlensäure

II. 1,258 des nämlichen Salzes = 0,435 Säure geben 0,138 Wasser und 0,655 Kohlensäure.

In 100 Theilen hat man also:

Digitized by Google

	berechnet:	gefunden: I.	II.
4 C =	41,84	41,36	41,63
4 H =	3,41	3,75	3,51
4 O =	54,57	54,89	54,86

100 Theile Salz verlieren durch die Wärme 14 p. c. Wasser.

Begierig zu erfahren, in welchem Zustande sich das äpfelsaure Blei in dem Augenblicke der Präcipitation befindet, wo es noch nicht krystallinisch geworden ist, habe ich essigsaures Bleioxyd in eine Auflösung von reiner Aepfelsäure gegossen; der Niederschlag wurde gesammelt, schnell gewaschen und es fand sich, dafs er auf dieselbe Art zusammengesetzt ist wie die Krystalle, in welche er sich beim Stehenlassen in der Flüssigkeit verwandelt. Dasselbe Pulver verwandelt sich übrigens in schöne Krystalle, ohne dafs die Gegenwart des Wassers dabei nöthig ist, so dafs diese Flüssigkeit bei dieser Formänderung keine Rolle zu spielen scheint.

Auf die nämliche Art verhält sich das maleinsaure Bleioxyd.

Es würde mir leicht seyn, aus den einzelnen Thatsachen, die ich in dieser Abhandlung angeführt habe, einige allgemeine Schlüsse zu ziehen; ich habe sie mit Absicht übergangen, indem ich nur die Beendigung anderer Versuche über einige Körper, welche auf demselben Wege entstanden sind, abwarte, um in einer folgenden Abhandlung ein Gesetz zu entwickeln, an welches sich das Verhalten aller vegetabilischen Säuren in der Wärme anschliefst; ich werde mich sodann auch über den merkwürdigen Einfluſs niedriger Temperaturen bei Destillationen ausdehnen.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung der Malein- und Paramaleinsäure

von

Justus Liebig.

Herr Pelouze hat mich durch Uebersendung der von ihm so scharf characterisirten Säuren, die man als ganz neue Entdeckungen betrachten kann, veranlafst, eine vergleichende Analyse derselben anzustellen. Hinsichtlich ihrer Verschiedenheit, so wie an ihrer völlig gleichen Zusammensetzung ist, nach meinen Versuchen, kein Zweifel zu beseitigen.

Die Maleinsäure bringt mit Ammoniak neutralisirt in salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag hervor, der nach 1 — 2 Stunden sich in ziemlich grofse, farblose durchsichtige diamantglänzende Krystalle verwandelt.

Die Paramaleinsäure erzeugt unter denselben Verhältnissen einen feinen Niederschlag, welcher selbst nach 24 Stunden seine Form behält und nicht krystallinisch wird.

Ich habe versucht, das Atomgewicht beider Salze durch Glühen derselben in einem Porzellantiegel zu bestimmen, allein dieser Weg läfst sich nicht benutzen, denn beide Salze zersetzen sich bei schwacher Erwärmung mit einer Verpuffung, welche einen unvermeidlichen Verlust durch Umherschleudern von Substanz nach sich zieht.

Eine Portion paramaleinsaures Silberoxyd, die ich übrig behielt, erlaubte mir aber, diese Bestimmung vermittelst Salzsäure zu machen.

0,838 Grm. paramaleinsaures Silberoxyd lieferte 0,724 Chlorsilber.

Dies gibt für das Atomgewicht die Zahl 623; das Atomgewicht, welches die Theorie gibt, ist 618,2.

Digitized by Google

0,666 lufttrockne Maleinsäure geben 0,210 Wasser und 0,997 Kohlensäure.

0,820 lufttrockne Paramaleinsäure = 0,260 Wasser und 1,235 Kohlensäure.

Dies gibt für die Zusammensetzung Beider in 100.

	Maleinsäure	Paramaleinsäure
Kohlenstoff	41,44	41,63
Wasserstoff	3,50	3,53
Sauerstoff	55,06	54,84

Ueber die Producte der trocknen Destillation des benzoesauren Kalks

von

Peligot.

(Bericht an die Akad. der Wissensch. in Paris von Herrn Dumas.)

Die Herren Liebig und Dumas haben gezeigt, dafs bei der trocknen Destillation von essigsaurem Baryt, die Essigsäure in Kohlensäure und Essiggeist (Aceton) zerlegt wird; diese Zersetzungsweise wurde auf andere organische Salze übertragen und auf diese Weise erhielt Hr. Bussy ähnliche Producte aus margarin-, stearin- und ölsaurem Kalk. Weit entfernt dafs die Produkte der Zersetzung organischer Salze in erhöhten Temperaturen sich auf eine gleich einfache Weise darstellen lassen, hat Herr Peligot in seiner Abhandlung gezeigt, dafs sie nach übrigens feststehenden Regeln sehr mannigfaltig seyn können. Durch die trockne Destillation des benzoesauren Kalks hat Herr Peligot ein Oel erhalten, das im reinen Zustande nach seiner Zusammensetzung als ein Benzon, ähnlich dem Aceton und Margaron betrachtet werden mufs; es bleibt hierbei kohlensaurer Kalk und es destillirt ein flüchtiges Product das Benzon, welches Benzoesäure

Digitized by Google

minus 1 At. Kohlensäure ist = (14 C + 10 H + 3 O) — (C + 2 O) = 13 C + 10 H + O. Da das Benzon Sauerstoff enthält, so liefs sich vermuthen, dafs es wiederholt der Wirkung des Kalks unterworfen, eine neue Quantität Kohlensäure bilden würde. Dies hat sich in der That bestätigt, in der Weise, dafs diese Quantität Kohlensäure abgezogen 25 C + 10 H nämlich Naphthalin bleibt (26 C + 20 H + 2 O) — (C + 2 O) = (25 C + 20 H). Dies ist das erste Mal, dafs dieses Product auf einem analytischen Wege erhalten worden ist.

Wenn, anstatt vorauszusetzen, dafs die Reaction, durch welche der Sauerstoff der Benzoesäure in Kohlensäure verwandelt wird, sich auf die wasserfreie Säure beschränke, man wasserhaltige in Anwendung und in Rechnung bringt, so können noch andere Erscheinungen hervorgebracht werden. Wenn man den Sauerstoff der wasserhaltigen Säure in Kohlensäure verwandelt, und diese hinwegnimmt (14 C + 12 H + 4 O) — (2 C + 4 O), so bleiben 12 C + 12 H. Dies ist der von Faraday entdeckte doppelt Kohlenwasserstoff; der Versuch beweist, dafs diese Verwandlung der Benzoesäure sehr leicht vor sich geht.

Man wird jetzt leicht einsehen, das der benzoesaure Kalk, welcher Wasser enthält, und der nur nach und nach zersetzt wird, diese verschiedenen Producte alle auf einmal zu liefern vermag; man erhält in der That 3 Produkte, das Benzon, sodann Naphthalin und Faradays doppelt Kohlenwasserstoff.

Man erklärt sich darnach ebenfalls, warum krystallisirte Benzoesäure mit Kalkhydrat destillirt, nur doppelt Kohlenwasserstoff (Benzol) liefert, so wie Herr Mitscherlich mit Herrn Peligot gleichzeitig beobachtet hat. Aber während (fährt der Berichterstatter fort) Herr Mitscherlich nur diese einzige Reaction studirt hat und dem Benzol einige

Digitized by Google

geheime Beziehungen mit den Benzoylverbindungen zuschreibt, konnte sich Herr Peligot, durch die Entdeckung des Benzons und des Naphthalins auf den wahren Weg geleitet, eine Meinung bilden, die uns begründeter zu seyn scheint. Es ist in der That schwer zu begreifen, warum das Benzon zu den Benzoylverbindungen mehr Beziehungen haben sollte als das Naphthalin *); es sind ganz einfach zwei Rückstände von Reactionen, welche den Grundcharacter eines Benzoesäureradikals, welches auch seine Natur sey, vernichten.

Bereitung des Codeins

von

E. Merck in Darmstadt.

(Briefauszug.)

Ich gewinne das Codein nunmehr auf eine sehr einfache Weise, indem ich das durch Natron gefällte Morphium mit Weingeist kalt behandle, die geistige Tinctur vorsichtig mit Schwefelsäure sättige, den Weingeist abziehe, den Rückstand so lange mit kaltem Wasser verdünne als eine Trübung erfolgt, von neuem filtrire, das Filtrat bis zur Syrupconsistenz verdunste, nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Aether übergiefse und nun Aetzkalilauge im Ueberschufs zusetze und das Ganze stark schüttele. Die ätherische Flüssigkeit ist dann so gesättigt, dafs das Codein daraus nach wenigen Stunden herauskrystallisirt. Durch Verdunsten des Aethers und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol erhält man das Codein nach und nach ganz rein und getrennt von einem Oel, welches die Krystallisation sehr hindert.

*) Wir haben diese Meinung hinlänglich und weitläuftig motivirt in diesen Annalen Bd. IX S. 48 entwickelt. D. R.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Mineralien, welche Bestandtheile der Meteorsteine ausmachen.

von

J. Berzelius.

(Briefauszug vom 15ten Juli 1834.)

Reichenbach schickte mir eine kleine Probe von seinem im November 1833 gefallenen Meteorstein, mit der Bitte: ich möchte sie analysiren. Dieses hat mich in eine sehr weitläuftige Untersuchung von Meteorsteinen verwikkelt, die aber einige nicht ganz unwichtige Resultate gegeben hat. Ich glaube dafs es mir geglückt ist, die Meteorsteine in die Mineralien zu zerlegen, woraus sie gemengt sind. Diese sind: 1) Nickeleisen, welches zugleich Kobalt, Kupfer, Zinn, Manganes, Magnesium, Schwefel, Phosphor und Kohle enthält, und bei dessen Auflösung in Salz- oder Schwefelsäure kleine Krystalle abfallen, welche Phosphorverbindungen sind von Eisen, Nickel und Magnesium, und Spuren von Zinn und Kupfer zugleich enthalten. 2) Schwefeleisen, nach aller Wahrscheinlichkeit Fe S. 3) Magneteisenstein. 4) Olivin, der immer zinnhaltig und meistens nickelhaltig ist. Auch die indischen Olivine enthalten Zinnoxyd und Nickeloxyd in geringer Menge. 5) Pyroxèn oder Augit, nebst einer kleineren Menge eines leuzitartigen Minerals. 6) Chromeisen und 7) Zinnstein. Man findet die letzteren, indem man den feingepulverten nicht magnetischen Theil

des Meteorsteins mit Fluorwasserstoffsäure zerlegt, diese mit Schwefelsäure in Wasserbadhitze austreibt, in kochendem Wasser löset, wo diese beiden unaufgelöst zurückbleiben als ein schwarzes Pulver. In schmelzenden Bisulfat von Kali aufgelöst, dann diese Masse in Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet, fällt das Zinn als Schwefelzinn nieder. Das Chromeisen macht ungefähr ¾ eines Procents aus, der Zinnstein aber ist nur spurenweise vorhanden. — Der unweit Alais in Frankreich gefallene Meteorstein enthält schwefelsaure Bittererde, mit ein wenig von schwefelsaurem Kali, Natron, Kalk und Nickeloxyd. Der Stein ist mehr eine Erde als ein Stein; er zerfällt in Wasser wie Thon, mit einem starken Thongeruch. Das Wasser löset nebst den Salzen einen organischen Stoff daraus, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt ist, hinterläfst aber einen andern, der sich in trockner Destillation verkohlt, indem Wasser und Kohlensäure entweichen, welche den nämlichen Heugeruch wie die destillirte Hippursäure haben. Dabei sublimirt sich ein brauner Körper, der mir ein ganz unbekannter zu seyn scheint. — Die Erde ist ganz kalkartig und ganz und gar zerfallener Meteor-Olivin, worin viel Magneteisenstein enthalten ist, aber auch etwas Nickeleisen und Schwefeleisen. — Wenn diese Meteorsteine als unserer Erde nicht ursprünglich zugehörig betrachtet werden, und man ihre Natur mit unseren Muthmafsungen über ihren wahrscheinlichen Ursprung vergleicht, so werden sie aufserordentlich interessant.

Digitized by Google

Amorphismus fester Körper.

Ueber den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit fester Körper,

von

Dr. Joh. Nep. Fuchs, Akademiker u. Conservator.

(Vorgelesen in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in München am 9. März 1833. *)

Es hat sich bei den Mineralogen und Chemikern allmälig die Ansicht ausgebildet, dafs die festen unorganischen Körper alle krystallinisch gebildet seyen, und dafs diejenigen, bei welchen man nichts von Krystallisation wahrnehmen kann — die sogenannten dichten oder compacten Mineralien — als Aggregate von höchst kleinen, der Wahrnehmung sich entziehenden, Krystallen oder gleichsam Krystallkeimen betrachtet werden müssen. Von dieser Beschaffenheit sind ohne Zweifel die meisten dichten Mineralien; und wir überzeugen uns davon vorzüglich durch den allmäligen Uebergang krystallinischer — körniger und faseriger — Massen bis in die dichten, welche wir daher auch mit Recht jenen einverleiben, wenn sie in ihren übrigen physischen Eigenschaften und in der chemischen Constitution damit übereinkommen. Allein nicht allgemein gültig ist diese Ansicht; nicht alle dichten Massen lassen sich als solche Aggregate betrachten; nicht bei allen zeigt sich ein solcher Zusammenhang mit krystallinischen Gebilden; es gibt mehrere, bei welchen die Krystallisation spurlos vorübergegangen ist, und die daher *gestaltlose* oder *amorphe Körper* genannt werden können. Es sey mir erlaubt, über diese Körper Einiges hier vorzutragen, und über ihren eigenthümlichen Zustand und dessen Bedeutung einige Betrachtungen anzustellen; wobei ich nicht blos auf Mineralien,

*) Aus den bayerischen Annalen 1833 No. 51. (Blatt für Literatur No. XXXIV.) S. 345—351.

Digitized by Google

sondern auch auf andere, diesen ähnliche Substanzen, Rücksicht nehmen will. Ich mache den Anfang mit dem *Opal*, welcher mir von den formlosen Körpern einer der wichtigsten zu seyn scheint, indem sich von ihm aus viel Licht auf die übrigen verbreitet.

Der reine Opal ist im Wesentlichen nichts anderes, als gestaltlose und compacte Kieselerde, wovon man sich überzeugen kann, sowohl wenn man ihn für sich genau betrachtet, als auch wenn man ihn mit dem reinen und vollkommen ausgebildeten Quarze, dem sogenannten Bergkrystalle, vergleicht, welcher die gestaltete Kieselerde repräsentirt. Noch nie hat man ihn mit äufsern Krystallflächen versehen angetroffen, und sein Inneres ist so beschaffen, dafs man bei Betrachtung desselben nicht auf den Gedanken kommen kann, es sey darin auch nur der geringste Keim von Krystallisation vorhanden. Sein glatter und glänzender Bruch, und überhaupt sein ganzer Habitus läfst diesen Gedanken nicht aufkommen, indem dieser Körper, wenn er nicht zufällig zerklüftet ist, ein Continuum von gleichem Zusammenhange nach allen Richtungen darstellt, so dafs er in dieser Hinsicht mit den tropfbaren Flüssigkeiten zu vergleichen ist, bei welchen man sich nichts Krystallinisches vorstellen kann, wenn man sie in Gedanken auch bis in die feinsten Theile verfolgt.

Vom Quarz unterscheidet er sich auffallend durch viel geringeres specifisches Gewicht, weit geringere Härte, einfache Strahlenbrechung und vorzüglich auch durch das chemische Verhalten. Zu Pulver zerrieben verbindet er sich mit Kalk auf nassem Wege, und erhärtet damit unter Wasser; was eine Eigenschaft ist, welche dem Quarze nicht zukommt, wenn er auch in das feinste Pulver verwandelt worden, wie ich schon bei einer andern Gelegenheit gezeigt habe *). Das Quarzpulver löset sich in siedender Kalilauge

*) S. meine Abhandlung „*Ueber Kalk und Mörtel*“ in Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie, Bd. VI. *F.*

Digitized by Google

nur äufserst schwierig und langsam auf; das Opalpulver hingegen verschwindet darin nach einigen Minuten; ja sogar ganze Stücke dieses Körpers widerstehen diesem Auflösungsmittel in der Siedhitze nicht sehr lange. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird der Quarz vom Kali gar nicht angegriffen, der Opal wird aber nach und nach ganz davon aufgelöst; und zwar nicht blos in Pulverform, sondern in ganzen Stücken. Nicht alle Varietäten desselben zeigen aber in dieser Hinsicht gleiches Verhalten; einige lösen sich in 2—3, andere erst in 4—5 Monaten auf; was auf eine bedeutende Verschiedenheit in der Cohärenz desselben schliessen läfst. Den stärksten Widerstand leistet der sogenannte Hyalith *).

Demnach findet zwischen Quarz und Opal ein grofser Unterschied statt, und der Grund davon wird kaum in etwas Anderem zu suchen seyn, als darin, dafs jener gestaltet und dieser gestaltlos ist. Allein da der Opal stets mehr oder weniger Wasser enthält, so sind Viele der Meinung, dafs er ein Kieselerde-Hydrat sey, und darum begreiflicherweise vom Quarz abweichen müsse. Herr Breithaupt, der zuerst den eigenthümlichen Zustand des Opals und ähnlicher Mineralien zur Sprache brachte, hat sogar die sonderbare Behauptung aufgestellt, dafs er darum nicht krystallisirt seyn könne, weil er ein Hydrat sey. Allein der Wassergehalt des Opals wechselt von 3 Procent und darunter bis zu 12 Procent und darüber, und ist also nicht, wie bei den eigentlichen und gröfstentheils krystallisationsfähigen Hydraten, constant; auch ist der Opal, wenn er durch Ausglühen alles Wasser verloren hat, noch Opal, er hat noch immer das nämliche Ansehen und löset sich fast noch eben so leicht in Kali auf, wie vorher. Ja selbst durch Schmelzung würde er wahrscheinlich nicht in Quarz verwandelt werden. Hierbei mufs ich noch

*) Den cohärentesten Opal würde wahrscheinlich die geschmolzene Kieselerde abgeben. *F.*

Digitized by Google

bemerken, dafs es überhaupt eine Eigenschaft der meisten gestaltlosen Körper zu seyn scheint, mehr oder weniger Wasser in unbestimmten Verhältnissen zu absorbiren, oder, wenn sie auf ähnliche Weise wie der Opal entstanden sind, beim Austrocknen zurück zu halten.

Es ist öfters behauptet worden, dafs der Opal in diejenigen Varietäten des Quarzes übergehe, welche unter den Namen Chalcedon und Feuerstein bekannt sind und als höchst feinkörnige krystallinische Massen betrachtet werden müssen. Wenn dieses der Fall wäre, so liefse sich vielleicht auch von dem Opal eine andere Ansicht gewinnen, indem er dann doch mittelbar als eine krystallinische Masse vom feinsten Korn an den Quarz könnte angereihet werden, wiewohl dabei doch immer noch Manches räthselhaft bliebe. Es ist in der That nicht zu läugnen, dafs es von Chalcedon und Feuerstein Abänderungen gibt, welche viel Aehnliches mit dem Opal haben, so dafs man oft ungewifs wird, wohin man sie stellen soll, ob zum Opal oder zu den genannten Varietäten des Quarzes. Allein dieser vermeintliche Uebergang ist nichts Anderes, als eine Vermengung dieser Mineralien — des Chalcedons und Feuersteins — mit Opal, wodurch das Ganze glänzender und in einem höhern Grade durchscheinend wird, weil die krystallinischen Quarztheilchen von Opalmasse umflossen sind. Es ist mir sogar mehr als wahrscheinlich, dafs, wo nicht jeder, doch gewifs der meiste Chalcedon und Feuerstein von mehr oder weniger Opal durchdrungen sey, und dieses glaube ich aus dem Ergebnisse des nachstehenden Versuches schliefsen zu dürfen. Ein plattes Stückchen geschliffenen Chalcedons, welcher eine blafs bläulich graue Farbe hatte und stark durchscheinend war, wurde in mäfsig concentrirte Kalilauge gelegt und in einem gut verschlossenen Glase sich selbst überlassen. Als ich nach Verlauf von 4 Monaten noch keine Veränderung daran bemerkte, so glaubte ich, dafs er gar nicht würde angegriffen werden, und achtete nicht weiter darauf. Allein als ich ihn nach ungefähr

Digitized by Google

9 Monaten wieder zu Gesicht bekam, fand ich ihn weifs und undurchsichtig. Ich liefs ihn dann noch eine Zeit lang stehen, konnte aber keine weitere Veränderung mehr daran wahrnehmen. Nach Verlauf eines Jahres nahm ich ihn aus der Flüssigkeit, um ihn näher zu untersuchen. Er hatte 3,9 Procent an Gewicht verloren, war noch fast wie vorher glatt und glänzend, aber, bis auf einige zarte Streifen, die vorher nicht zu bemerken waren, und wahrscheinlich aus reinem Quarze bestanden, vollkommen undurchsichtig und ganz dem sogenannten Cascholong ähnlich. Im Kali war Kieselerde aufgelöst, welche dem Gewichtsverluste des Chalcedons gleich kam. Somit hat sich dieser Chalcedon als ein Gemenge von Quarz und Opal, welcher letztere durch das Kali extrahirt wurde, erwiesen; und es ist dadurch zugleich sehr wahrscheinlich geworden, dafs der Cascholong nicht dem Opal, sondern dem Quarz angehöre.

Der Feuerstein würde ohne Zweifel bei der nämlichen Behandlung mit Kali ein ähnliches Resultat geben. Die weifslichen, matten und undurchsichtigen Partien, welche nicht selten in diesem Steine vorkommen, sind höchst wahrscheinlich nichts Anderes, als sehr feinkörniger Quarz oder Feuerstein ohne Opal. Die Beimengung von Opal ist vermuthlich die Ursache, warum der Feuerstein so sehr geeignet zu Flintensteinen ist — bekanntlich weit mehr, als der sogenannte Hornstein, dem der Opal gänzlich zu mangeln scheint, ausgenommen, wenn er sich dem Feuerstein oder Chalcedon nähert. Hier verdient noch erinnert zu werden, dafs das specifische Gewicht dieser Steine etwas geringer ist, als das des Bergkrystalls; was mir auch dafür zu sprechen scheint, dafs sie etwas Opal enthalten.

Der Opal besteht auch nicht immer blos aus reiner Opalmasse, sondern schliefst nicht selten etwas fein zertheilten Quarz ein. Ein milchweifser Opal, welcher ein halbes Jahr lang in Kalilauge gelegen hatte, hinterliefs ein lockeres Skelet, welches beim Schütteln zu Pulver zerfiel, was

Digitized by Google

sich wie Quarzpulver verhielt. Vielleicht hat das, bis jetzt noch nicht genügend erklärte, Farbenspiel des edlen Opals seinen Grund in der Anwesenheit von, in einer gewissen Ordnung eingemengten, feinen Quarztheilen, wodurch das Licht verschieden gebrochen wird. Diese Ansicht erhält dadurch um so mehr Wahrscheinlichkeit, weil kein durchsichtiger Opal mit Farben spielt, sondern nur durchscheinender, am allerschönsten schwach durchscheinender, der vermuthlich durch eingemengten Quarz so getrübt ist. Durch die Behandlung des edeln Opals mit Kali würde man vielleicht darüber nähere Aufschlüsse erhalten können. Durch diese Behandlung läfst sich auch ausfindig machen, welche von den zerreiblichen Mineralien, die bald für Quarz, bald für Opal angesprochen werden, zu diesem, und welche zu jenem gehören. Die chemisch präparirte Kieselerde schliefst sich an den Opal an, indem sie, auch wenn sie stark ausgeglüht worden, im chemischen Verhalten damit übereinkommt.

Aus der Vergleichung des Opals und Quarzes mit einander geht das allgemein wichtige Resultat hervor, dafs das nämliche materielle Substrat — hier Kieselerde — bald gestaltet, bald gestaltlos (amorph) auftreten und dabei, abgesehen von der Form, sich mit auffallend verschiedenen Eigenschaften bekleiden kann. Ich halte dieses Verhältnifs nicht für minder beachtenswürdig, als den *Dimorphismus*, oder das Auftreten der nämlichen Substanz in zweierlei Formen — um so mehr, da der *Amorphismus*, wie ich nachher zeigen werde, gar keine seltene Erscheinung ist. Wir müssen demnach *zwei Zustände des Starren* unterscheiden, den des *Gestalteten* und den des *Gestaltlosen*, und dürfen Erstarren und Krystallisiren nicht für Eins halten.

Sehr viele Körper kennen wir nur im gestalteten, manche nur im gestaltlosen Zustande; viele lassen sich in beide Zustände versetzen. Von manchen, besonders von den pulverigen, können wir nicht bestimmt sagen, ob sie diesem oder jenem angehören. Gestaltlose Körper entstehen sowohl

Digitized by Google

auf trocknem, als auf nassem Wege. Alle, so verschieden sie auch in Hinsicht des materiellen Substrates sind, haben, wie alle Flüssigkeiten, beinahe gleiches Ansehen, sie mögen auf diesem oder jenem Weg entstanden seyn. Alle besitzen nur einfache Strahlenbrechung. Die Bildung gestalteter Körper wird schon seit langer Zeit *Krystallisation* genannt; bei der Erzeugung gestaltloser Körper kann man die *Verglasung* (Vitrificatio) unterscheiden, wenn sie auf trocknem, und die *Gerinnung* (Coagulatio), wenn sie auf nassem Wege entstehen. Es sind dies auch schon längst übliche Ausdrücke, es wurden aber damit keine richtigen und klaren Begriffe verbunden. Der Opal ist ein durch Coagulation entstandener Körper, und wird öfters noch ganz weich auf seiner Lagerstätte angetroffen. — Ich will nun einige der vorzüglichsten gestaltlosen Körper anführen, und dabei das Nöthige bemerken.

Vor allen verdient als ein völlig gestaltloser Körper das *gemeine Glas* genannt zu werden; es läfst sich daran eben so wenig, wie an dem Opal, eine Spur von Krystallisation wahrnehmen, mit welchem es auch die einfache Strahlenbrechung gemein hat. Das meiste Glas ist jedoch auch fähig zu krystallisiren, und bildet dann gewöhnlich eine krystallinische Masse, welche nicht mehr durchsichtig, sondern nur mehr oder weniger durchscheinend ist, weil sie aus einem Haufwerk von unzählig vielen kleinen Krystallen besteht. Ich brauche hierbei nur an das sogenannte *Réaumur'sche Porcellan* zu erinnern. Diese Umwandlung des Glases — *Entglasung* genannt — kommt bei der Glasfabrikation nicht selten vor, und verursacht dabei manchmal grofse Schwierigkeiten. Sie tritt besonders dann ein, wenn die Glasmasse von complicirter Mischung und sehr leichtflüssig ist. Die einzelnen Krystalle, welche man bisweilen im Glas antrifft, sind gewöhnlich nadelförmig; ich habe aber darunter auch deutliche vierseitige Prismen und quadratische Pyramiden gesehen. Diesen Krystallen und krystallinischen Massen gebührt nicht mehr der Name Glas; unser unvergefslicher Frauenhofer hat sie

Digitized by Goog

Glassteine genannt; gewöhnlich nennt man sie entglastes Glas. Der Glasstein unterscheidet sich vom Glase nicht blos dadurch, dafs er gestaltet ist, sondern auch durch andere Eigenschaften, indem er merklich härter ist, als das Glas von der nämlichen Mischung, ein anderes specifisches Gewicht hat u. s. w.

Man kann annehmen, dafs Glas und Glasstein ungefähr in dem Grade verschieden seyen, wie Opal und Bergkrystall. Es kommt jedoch der Glasstein nicht immer mit dem Glas in der chemischen Constitution genau überein, aus welchem er entstanden ist, indem sich bei der Krystallisation ein bestimmtes Mischungsverhältnifs herstellt, was sehr oft im Glase nicht besteht. Daher krystallisirt auch die Glasmasse gewöhnlich nur theilweise, oder es entsteht ein Gemenge von Glas und Glasstein. Ich habe aber doch auch Glassteine in grofsen Massen gesehen, an welchen keine Spur von eigentlichem Glase zu entdecken war. Dafs übrigens Körper von bestimmter Mischung sich verglasen lassen, davon überzeugen uns viele krystallisirte Mineralien, besonders Silicate, welche, ohne eine Veränderung in der chemischen Constitution zu erleiden, durch die Schmelzung vollkommene Gläser geben. Die nämliche Substanz kann demnach bald als Glas, bald als Krystall erscheinen. Zu den Gläsern gehören auch die *Schlacken* aller Art, wovon mehrere auch grofse Neigung zum Krystallisiren zeigen.

Die verglasbaren Körper haben das Eigenthümliche, dafs sie beim Schmelzen nie so dünnflüssig und tropfbar werden, wie die übrigen, sondern stets zähe bleiben und sich in Fäden ziehen lassen. Man kann deshalb den Glasflufs nur als einen Zustand von sehr grofser Geschmeidigkeit betrachten. Daher lassen sich ungleichartige und in diesem Flusse befindliche Körper so schwer zu einem gleichartigen Ganzen vermischen. Darin liegt der Hauptgrund, warum sich so schwer wellen- und streifenfreie Gläser darstellen lassen. Und macht man eine solche Mischung, dafs das Glas dünn-

Digitized by Google

flüssig wird, so hat man immer zu befürchten, dafs es krystallisire oder sich in Glasstein verwandle.

Von verglasten Mineralien verdienen vorzüglich angeführt zu werden der *Obsidian*, *Bimsstein*, *Pechstein* und *Perlstein*, und ich nehme keinen Anstand, dazu auch den *Leucit* zu rechnen. Dieser Körper, welcher einer Form des tesseralen Krystallsystemes seinen Namen gegeben hat, ist in meinen Augen kein Krystall, sondern, so zu sagen, nur ein Krystallmodell — zwar von Krystallflächen eingeschlossen, aber gestaltlos und glasartig im Innern. Wegen seiner Feuerfestigkeit konnte er im vulkanischen Feuer seinen regelmäfsigen äufsern Umrifs beibehalten, während die Form der kleinsten Theile und somit die krystallinische Structur verloren ging. Der Unbefangene wird darin vergebens den Würfel suchen, welchen Haüy als Grundform dieses Minerals angenommen hat; und wenn sich auch bisweilen Spuren davon fänden, so wären es nur Reste und Zeugen seiner ursprünglichen Structur, wie wir dergleichen auch bisweilen bei anderen zerstörten Krystallen antreffen. Vergleicht man den Leucit mit dem Analcim, so kann man sich kaum des Gedankens erwehren, dafs er ursprünglich auch Analcim, Kali-Analcim, gewesen sey, mit dem Natrum-Analcim eine *Formation* bildend *). Jener würde im wasserfreien Zustand, als nunmehriger Leucit, eine ganz andere Form haben, wenn er wirklich krystallisirt wäre. Den Natrum-Analcim dürfen wir wegen seiner Schmelzbarkeit nicht in den Laven suchen; aber der Kali-Analcim könnte sich wohl unter ähnlichen Verhältnissen finden, unter welchen jener vorkommt. Wird der

*) Unter *Formation* verstehe ich den Inbegriff von unorganischen Species, welche mit Beibehaltung des Grundtypus durch den Wechsel *vicariirender Bestandtheile* in einander übergehen, z. B. Alaun, Epidot, Granat, Amphibol, Augit, Fahlerz u. s. w. Es gibt darin bald eine gröfsere, bald eine kleinere Reihe von Zwischengliedern (intermediäre Mischungen), deren Extreme (Grenz-Mischungen) die reinen Species repräsentiren, die bis jetzt zum Theil noch Ideale sind.

Digitized by Google

Natrum-Analcim, umgeben von feuerfestem Thon, in mäfsigem Feuer ausgeglüht, so wird er in Natrum-Leucit verwandelt.

Im Mineralreiche kommen aufser dem Opale noch mehrere auf nassem Wege, oder durch Coagulation, erzeugte gestaltlose Körper vor, als: *Allophan, Psilomelan, Uranpecherz, Kupfergrün, Thraulit* u. s. w., welche fast alle Kieselerde, oder vielmehr Opal, enthalten, und daher *Opalate* genannt werden könnten. Zu dieser Gruppe dürfte vielleicht auch der *Gadolinit* gerechnet werden. Haüy wollte zwar daran äufsere Krystallflächen gesesen haben; allein sein Inneres ist so beschaffen, dafs man, wenn man nicht überall Krystallisation sehen will, nicht auf den Gedanken kommen kann, dafs die Krystallisationskraft bei seiner Bildung wirksam gewesen sey. Das merkwürdige Phänomen des Erglühens, wenn er bis auf einen gewissen Punkt erhitzt wird, ist vermuthlich eine Folge seines Uebergangs aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit in den der Gestaltung, oder, wenn ich so sagen darf, des Erwachens der Krystallisationskraft. Ich glaube überhaupt, dafs an der Feuer-Erscheinung bei vielen chemischen Processen die Gestaltung und Umgestaltung *(Transformation)* der Körper grofsen Antheil habe.

Gestaltlos und coagulirt sind auch viele aus den organischen Reichen abstammende unorganische Körper, und mehrere darunter scheinen gar nicht gestaltungsfähig zu seyn. Dazu gehören alle *Erdharze* und *Steinkohlen*, und dazu sind auch zu rechnen viele andere Bestandtheile der organischen Körper, als: die *Harz-* und *Gummi-Arten*, die *thierische* Gallerte u. s. w.

Aufser den gestaltlosen glasartigen Producten, wovon vorhin die Rede war, werden in den chemischen Laboratorien auch auf nassem Wege viele gestaltlose coagulirte Körper hervorgebracht, besonders durch die Präcipitation. Alle schleim- und gallertartige Niederschläge sind amorphe Substanzen, und viele darunter trocknen zu Harz- oder Gummi-

Digitized by Google

artigen Massen aus. Einige erheben sich später aus diesem Zustande und gehen allmälig in krystallinische Pulver über, wobei sie sich in einen viel kleinern Raum zusammenziehen.

Dafs einige davon, durch Austrocknen und besonders durch Ausglühen, in den, sonst für sie geeigneten, Auflösungsmitteln schwer auflöslich und manche sogar ganz unauflöslich werden, mag zum Theil seinen Grund darin haben, dafs sie bei dieser Behandlung in den krystallinischen Zustand übergehen. In Hinsicht dieses Verhaltens zeichnen sich, wie bekannt ist, die Oxyde des Chroms, des Eisens, des Zinns und des Zirkoniums vorzüglich aus. Dafs das Zinnoxyd beim Ausglühen krystallisire, ist defshalb um so wahrscheinlicher, weil es nachher in dem chemischen Verhalten mit dem natürlichen krystallisirten Zinnoxyde — dem Zinnsteine — ganz übereinkommt. Es mufs auch die Härte desselben haben, weil es, wenn es auf trockenem Wege dargestellt worden, mit Vortheil beim Poliren harter Körper angewandt wird. Ebendasselbe läfst sich vom Eisenoxyde sagen, indem es sich nach dem Glühen wie Eisenglanz verhält. Der *Mineralkermes*, in Betreff dessen Natur man sich bis jetzt noch nicht hat vereinigen können, ist vielleicht nichts Anderes, als gestaltloses Schwefelantimon, und blos in dieser Beziehung verschieden von dem Antimonglanz, in welchen er durch Schmelzung verwandelt wird *).

In Hinsicht der Gestaltungs-Fähigkeit, oder des Vermögens, sich aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit zu erheben, zeigen sich die verschiedenartigen Körper sehr verschieden. Einige verhalten sich unter allen Umständen so, dafs man sagen möchte, sie seyen ganz unfähig sich je zu gestalten; z. B. das Wasserglas, der Tartarus boraxatus u. s. w. und mehrere vorhin schon angeführte.

Andere legen nur unter gewissen Umständen ihre Gestalt ab und nehmen sie unter anderen wieder an, wozu

*) Vergl. über Kermes Liebigs Abhandlung in diesen Annalen, Bd. VII. S. 1 ff. D. R.

Digitized by Google

unter anderen die Kieselerde und verschiedene verglasbare Körper gehören. Ich möchte hier auch den *Schwefel* nennen. Stärker erhitzt, als zu seiner Schmelzung nothwendig ist, und in Wasser gegossen, bildet er gleichsam ein weiches Glas von dunkel hyacinthrother Farbe; nach einiger Zeit nimmt er aber freiwillig seine vorigen Eigenschaften wieder an, was offenbar eine Folge von Krystallisation ist. Dem gestaltlosen Schwefel verdankt vielleicht der Mineralkermes seine Farbe.

Viele Körper besitzen ein solches Gestaltungs-Vermögen, dafs sie sich auf keine Weise im festen Zustande für sich gestaltlos darstellen lassen. Längst bekannt und berühmt ist in dieser Hinsicht das *phosphorsaure Bleioxyd*, was beim Erstarren stets krystallisirt, wobei es stark erglüht, wie ich vor vielen Jahren schon bemerkt habe *). Auch das reine Bleioxyd erstarrt, wenn es nicht in irdenen Tiegeln geschmolzen worden, stets zu einer krystallinischen Masse, und diejenigen haben Unrecht, welche sagen, dafs es sich verglasen lasse. Diesem ähnlich verhält sich auch das Wismuthoxyd und mehrere andere Körper. Und es wird schwerlich weit gefehlt seyn, wenn ich behaupte, dafs alle Schmelzprodukte, namentlich alle Löthrohr-Proben, welche vor dem Erstarren durchsichtig sind, und nach dem Erstarren undurchsichtig oder nur durchscheinend sich zeigen, ganz oder theilweise krystallisiren, eigentlich höchst feinkörnige krystallinische Massen bilden, die bekanntlich nie vollkommen durchsichtig sind. Es ist mir auch nicht unwahrscheinlich, dafs die glasige *arsenige Säure* darum mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit verliere, weil sie sich allmälig in eine krystallinische Masse verwandelt.

Es entsteht nun die wichtige Frage: Kann man den Uebergang eines gestalteten Körpers in den Zustand der Gestaltlosigkeit, und umgekehrt, als einen chemischen Procefs

*) Neues Journal für Chemie und Physik, Bd. XVIII. S. 292.

Digitized by Google

betrachten? und: kann man einen gestaltlosen Körper, welcher mit einem gestalteten das nämliche materielle Substrat hat, wie z. B. der Opal mit dem Quarze, für eine eigene unorganische Species ansehen, oder mufs man diesen jenem als eine blose Varietät einverleiben? Da es nicht blos die Abwesenheit der Gestalt ist, wodurch der gestaltlose Körper sich von dem gestalteten unterscheidet, sondern auch in der Dichtigkeit, die bei jenem gewöhnlich, wo nicht immer, geringer ist, als bei diesem, in der Härte, im Verhalten zum Licht und zu den chemischen Agentien eine auffallende Abweichung statt findet: so glaube ich jenen von diesem mit dem nämlichen Rechte für specifisch verschieden halten zu dürfen, mit welchem man zwei, in den Grundgestalten verschiedene und in der chemischen Constitution übereinkommende, Körper für verschiedene Species hält. Allein da die Gestaltlosigkeit keine positive Eigenschaft ist, und mithin den gestaltlosen Körpern ein Merkmal der specifischen Differenz abgeht: so kann man sie mit den gestalteten nicht in gleichen Rang setzen, und ich schlage daher vor, sie *After-Species* zu nennen.

Sonach ist auch die erste Frage schon beantwortet, und zwar damit, dafs man die Umwandlung gestalteter Körper in gestaltlose als einen chemischen Procefs gelten lassen mufs, weil sie nämlich dadurch specifisch oder qualitativ verändert werden. Auf keinem Falle kann sie als eine blose mechanische Veränderung, wie z. B. die Pulverisirung der Körper ist, betrachtet werden. Der in das feinste Pulver verwandelte Quarz ist noch Quarz, und so der Opal; und jener läfst sich durch Zermalmung, könnte man auch das Pulver ohne Schmelzung wieder zu einem Ganzen vereinigen, nicht in diesen verwandeln. Man würde dadurch nur eine hornsteinartige Masse, aber keinen Opal erhalten. So kann man den Demant — den gestalteten Kohlenstoff — durch Pulverisiren nicht in Lampenschwarz — in den formlosen Kohlenstoff, so dadurch den Saphir nicht in Thonerde umwandeln

Digitized by Google

u. s. w. Kurz, durch mechanische Kräfte lassen sich die Körper eben so wenig entstalten als gestalten; das Eine wie das Andere kann nur durch Aufregung der inneren Kräfte der Körper, nur durch einen chemischen Process geschehen. — Der Process, wodurch die Körper gestaltet werden, heifst *Krystallisation*, und den, wodurch sie entstaltet werden, kann man *Deformation* nennen.

Deformation der Körper findet nicht nur in den oben angeführten Fällen Statt, sondern sie kommt häufig noch, wenn auch öfters nur schnell vorübergehend, unter anderen Umständen vor, und spielt, wie ich glaube, bei dem ewigen Wechsel und Kreislauf in der Körperwelt eine nicht unbedeutende Rolle. Ich kann nicht umhin, noch Einiges darüber zu bemerken, obwohl ich voraussehe, dafs es wenig Eingang finden wird, weil es mit gegenwärtig herrschenden Meinungen im Widerspruche steht. Die Deformation geht, meiner Meinung nach, jeder chemischen Synthesis voraus, ja, mufs ihr vorausgehen. Diesen Procefs, wodurch ungleichartige Körper zu einem gleichartigen Ganzen vereinigt werden, werden wir zwar schwerlich jemals in seiner ganzen Tiefe ergründen, allein es ist doch immer schon etwas gewonnen, wenn eine unrichtige Vorstellung, welche den Standpunkt der Forschung verrückt und vom Wege zur Wahrheit ablenkt, auf die Seite geschafft wird. Für eine solche Vorstellung halte ich diejenige, nach welcher bei der chemischen Verbindung die gestalteten Molecüle des einen Körpers an die des andern ohne Weiteres sich anlegen, so dafs also das chemische Produkt eigentlich nichts Anderes als ein höchst feines und inniges Gemenge wäre. Allein, abgesehen von anderen Einwendungen, welche sich gegen diese Ansicht machen lassen *), hat sie das gegen sich: dafs

*) S. in diesem Betreff die meisterhaften Abhandlungen des Herrn Geh. Ober-Bergraths Karsten in Schweigger-Seidel's Neuem Jahrbuche der Chemie und Physik Bd. V. S. 394 und in den Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom J. 1824, herausgegeben im J. 1826, S. 1—39.

Digitized by

danach nicht zu begreifen ist, wie die gestalteten Molecüle von zwei Körpern durch Juxtaposition zu einem Producte sich verbinden können, dessen Gestalt mit den Formen jener Molecüle nicht verträglich ist, oder wie sich die Form des einen in die des andern fügen kann; dafs sich ferner danach die Entstehung von generisch verschiedenen Gestalten bei Vereinigung der nämlichen Substanzen in verschiedenen quantitativen Verhältnissen, so wie auch der Dimorphismus schlechterdings nicht erklären läfst. Ich kann mich daher mit jener Ansicht nicht befreunden, sondern bin vielmehr der Meinung, dafs die chemisch sich verbindenden Körper vorher ihre Gestalt ablegen müssen, und erst dann mit einander die neue Gestalt annehmen können, zu welcher sie Neigung haben, oder wozu sie durch das neue Produkt der ihnen inwohnenden Kräfte disponirt werden; und ich glaube dieses um so mehr, weil die Krystallisation, wie eine repulsive Kraft, der chemischen Verbindung der Körper entgegenwirkt, und daher aufgehoben seyn mufs, wenn jene beginnen soll. Die Deformation mufs demnach, wie schon gesagt, jeder chemischen Verbindung vorausgehen, und nur dadurch, dafs die Körper durch den Zustand der Gestaltlosigkeit gehen, können sie ihre Individualität dem chemischen Produkte zum Opfer bringen, und sich in diesem mit einer neuen Gestalt und überhaupt mit neuen Eigenschaften bekleiden, welche zum Theil, wie wir wissen, in unzertrennlichem Zusammenhange mit der Gestalt stehen.

Seine Gestalt mufs, meiner Meinung nach, auch jeder unorganische Körper ablegen, wenn er in das organische Reich eingehen und einem organischen Körper assimilirt werden will. Krystallisation und Leben sind schlechterdings nicht mit einander verträglich, und so wie irgend eine Substanz in einem organischen Körper sich krystallinisch zu bilden beginnt, so fällt sie in demselben Momente dem unorganischen Reiche anheim. Der Krystall ist, so zu sagen, der Markstein zwischen dem organischen und unorganischen Reiche; und

Digitized by Google

man könnte letzteres, wozu auch viele aus dem erstern abstammende Körper gehören, schicklich das Reich der Krystallisation nennen. Es müssen mithin alle unorganischen Substanzen, welche von einem organischen Körper aufgenommen werden und durch ihn gehen, in so fern sie constituirende Theile desselben sind und unter der Herrschaft der Lebenskraft stehen, auf diesem ganzen Wege gestaltlos seyn. Dieses beweist uns insbesondere die *Kieselerde, eines der vorzüglich-Nahrungsmittel der meisten Vegetabilien*, welche sich öfters aus gewissen Pflanzen, namentlich aus den Bambus-Arten als eine gallertartige Masse, als ein wahrer Opal — *Tabashir* genannt — ausscheidet. Wahrscheinlich nehmen auch die Pflanzen aus dem Mineralreiche die ihnen nöthigen oder ersprieſslichen Substanzen leichter auf und gedeihen besser, wenn die Mineralien, mit welchen sie in Berührung kommen, gestaltlos sind; und darin liegt vielleicht auch eine Mitursache, warum manche gebrannte Silicate denselben so zuträglich sind und warum der vulkanische Boden in der Regel so fruchtbar ist, weil nämlich durch das Feuer manche Silicate entfaltet, oder, wenn ich so sagen darf, *Quarzate* in *Opalate* verwandelt, und dadurch den Pflanzen zugänglicher gemacht werden.

Auf ähnliche Weise, wie die Kieselerde durch die vegetabilischen, geht ohne Zweifel auch der phosphorsaure und kohlensaure Kalk durch die thierischen Körper, und letzterer wird bei Bildung der Muscheln, Perlen, Korallen u. s. w. wahrscheinlich anfangs auch gallertartig ausgeschieden.

Da in der gegenwärtigen Zeit Aller Augen den Krystallen zugewandt sind, und man sie bis in die gröſste Tiefe und Breite verfolgt, auch wohl manchmal etwas, wovon die Natur nichts zu wissen scheint, in sie hineinträgt, und sogar so kühn wurde, auch hin und wieder bei den organischen Körpern von Krystallisation zu sprechen: so habe ich geglaubt, auch auf die Gestaltlosigkeit der Körper einen Blick werfen zu müssen, und dafür einmal das Wort nehmen zu dürfen, in der Meinung, daſs sie als ein besonderer, und zwar sehr

Digitized by Google

wichtiger, Aggregatzustand der festen Körper zu betrachten sey. Sie wurde zwar von Anderen bisweilen schon leise berührt, aber noch nie hat man sich, meines Wissens, deutlich und laut darüber ausgesprochen. Ich weifs wohl, dafs es dabei noch mancherlei Bedenklichkeiten gibt, glaube aber, dafs sie sich in der Folge heben werden. Gestaltlosigkeit der Körper, wird man vielleicht sagen, gestattet keine Vorstellung, ist ein Unding; man kann von der Gestalt eben so wenig abstrahiren, als von Raum u. s. w.

Hierzu mufs ich noch einmal ausdrücklich bemerken, dafs ich unter Gestaltlosigkeit nichts Anderes verstehe, als Abwesenheit der Krystallisation; dafs es aber solche feste Körper gibt, welche keine Spur davon zeigen, und überhaupt so beschaffen sind, dafs man auf keine Weise darauf schliefsen kann, möchte schwerlich bezweifelt werden können. Für die Krystallgestalt mufs allerdings etwas Anderes, etwas Bestimmtes und Naturgemäfses substituirt werden, was jedoch nicht in Bezug auf den äufsern Umrifs der amorphen Körper oder Aggregate geschehen kann, welcher zufällig ist und unbegrenzt mannichfaltig seyn kann, sondern lediglich nur in Hinsicht auf die kleinsten Aggregationstheile, welche sich der Wahrnehmung entziehen. Dieses Substitut mufs ferner bei allen diesen Körpern das nämliche seyn, weil alle, wie oben schon gesagt wurde, einander sehr ähnlich sind. Was kann aber dieses seyn? Meines Erachtens nichts als das Unendlicheck — die *Kugel,* welche wir auch allen Flüssigkeiten beilegen, und die vielleicht nicht mit Unrecht die Muttergestalt der Körperwelt genannt werden dürfte. Die amorphen festen Körper haben auch in der That, abgesehen von der Starrheit, sehr viel Aehnliches mit den Flüssigkeiten, und ich würde sie auch *starre Flüssigkeiten* nennen, wenn es nicht nach unseren gegenwärtigen Begriffen eine contradictio in adjecto wäre.

Digitized by

Zum Amorphismus fester Körper

Von Demselben.

Fortsetzung.

(Vorgetragen in der Akademie der Wissenschaften zu München am 15. März d. J. Auszug.) *)

1. Amorphe Kieselerde.

Als amorphe Kieselerde ist, wie ich in meiner (vorhergehenden D. R.) Abhandlung über den Opal den Zustand der Gestaltlosigkeit fester Körper hinlänglich bewiesen zu haben glaube, der Opal zu betrachten. Ich bemerkte dabei, dafs Opal und Quarz öfters mit einander gemengt vorkommen. Für ein solches Gemenge halte ich den *Chalcedon*, weil das Aetzkali ihm bei der gewöhnlichen Temperatur Kieselerde entzieht und ihn in Cacholong verwandelt; was nicht geschehen würde, wenn er blos aus Quarz oder krystallinischer Kieselerde bestände. Zum Beweis dafür kann noch dienen, dafs, wenn man fein pulverisirten Chalcedon eine Zeit lang mit verdünnter Kalilauge kocht, sich eine bedeutende Menge Kieselerde auflöst, während vom Quarz, wenn er auf dieselbe Weise behandelt wird, nur Spuren aufgelöst werden. So habe ich einem gepulverten Chalcedongeschiebe aus Sachsen durch halbstündiges Kochen 8,9 Procent Kieselerde entzogen, die wohl gröfstentheils Opal gewesen seyn mufste.

Merkwürdig sind die Streifen, welche mancher Chalcedon zeigt, wenn er längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Kalilauge gelegen hat. Ein plattgeschnittenes Stück von bläulichgrauem und stark durchscheinendem Chalcedon,

*) Vergl. über diese und die vorhergehende Abhandlung auch Schweigger-Seidel's Journal für Chemie u. Physik Bd. 67. S. 417, und Poggendorff's Annalen Bd. XXXI. S. 577.

Digitized by Google

was ganz homogen zu seyn schien, zeigte, nachdem eine concentrirte Kalilauge zehn Monate lang darauf gewirkt hatte, sehr viele parallele Streifen, wovon die einen weifs und fast undurchsichtig, die andern grau und durchscheinend waren. Im Kali war ziemlich viel Kieselerde aufgelöst. Dieser Chalcedon mufste demnach aus abwechselnden Lagen bestehen, wovon die einen mehr, die andern weniger Opal enthielten.

Auch den *Feuerstein* habe ich für ein Gemenge von Quarz und Opal angesprochen. Um dieses auszumitteln, wurden mehrere dünne Splitter dieses Steins zehn Minuten lang der Einwirkung von concentrirter Kalilauge ausgesetzt. Sie wurden weifs und undurchsichtig und dem Hornstein ähnlich, hatten aber nicht mehr als 1,7 Proc. am Gewicht verloren. Das Pulver desselben Steins eine halbe Stunde lang mit verdünnter Kaliauflösung gekocht, entliefs 7,5 Proc. Kieselerde, welche sich in Kali aufgelöst hatte. Daraus geht hervor, dafs der Feuerstein wirklich Opal enthält, aber etwas weniger als der Chalcedon. Uebrigens versteht sich wohl von selbst, dafs hier kein constantes Verhältnifs zu erwarten ist.

Der *dichte Quarz* ist demnach abzutheilen in *opalhaltigem* und in *opalfreiem*. Zu jenem gehört der Feuerstein und Chalcedon mit seinem Anhange, zu diesem der Cacholong, Hornstein, Kieselschiefer etc. Auch scheint in manchem *Sandsteine* Opal als Bindemittel enthalten zu seyn.

2. Amorphes Schwefelantimon.

Wenn man krystallinisches Schwefelantimon (Antimonglanz, *Antimonium crudum)* in einem dünnen Glase schmilzt und eine Zeit lang im Flufs erhält, und dann so schnell als möglich sammt dem Glase in eiskaltes Wasser wirft, so findet man es in amorphes Schwefelantimon (Kermes) verwandelt.

Man erhält es auf diese Weise in sehr kleinen Stücken, die sehr klüftig sind, was eine Folge des raschen Abkühlens ist. Es hat folgende Eigenschaften:

Digitized by Google

Im Bruche ist es muschlich und glatt, und zeigt nicht die mindeste Spur von krystallinischem Gefüge.

Es ist merklich härter als der Antimonglanz; es ritzt nämlich diesen auf der vollkommenen Spaltungsfläche ziemlich stark.

Sein spec. Gewicht ist = 4,15, also um ein Bedeutendes geringer als das des Antimonglanzes, was = 4,5 bis 4,7 angegeben wird.

Es hat metallisches Ansehen, ist aber doch in sehr dünnen Splittern dunkel hyazinthroth durchscheinend.

Die Farbe der Stücke ist schwärzlich bleigrau, die des Pulvers röthlichbraun, und etwas dunkler als die des gewöhnlichen Kermes. Das Pulver des Antimonglanzes dagegen, auch des reinsten Pulvers, ist stets graulichschwarz, und wird nicht braun, man mag es so lange und so fein reiben als man will. Daher mufs ich glauben, dafs Diejenigen, welche angeben, der chemisch reine Antimonglanz lasse sich durch lange fortgesetztes Reiben in ein braunes Pulver verwandeln, es entweder mit amorphen oder antimonoxydhaltigen Schwefelantimon zu thun hatten.

Das amorphe Schwefelantimon wird wieder in krystallinisches verwandelt, wenn man es schmelzt und langsam abkühlen läfst. Es zeigt nämlich dann wieder strahliges Gefüge und gibt beim Zerreiben ein schwärzlichgraues Pulver. Eben so verhält sich der mit Schwefelwasserstoff aus Brechweinstein präcipitirte Kermes *); nicht so der officinelle, welcher, wenn er geschmolzen worden, als eine dunkelbraune schlackenartige Masse erscheint, was zur Genüge beweist, dafs er mit jenem nicht identisch seyn kann.

Das Schwefelantimon liefert dem zufolge einen schönen Beleg dafür, dafs die nämliche Substanz nach Umständen

---

*) Dieser Kermes schliefst, wie der Opal, Wasser in unbestimmten Verhältnissen ein, was erst beim Schmelzen gänzlich entweicht und die Masse blasig macht.

Digitized by Google

bald gestaltet, bald gestaltlos auftreten, und sich darnach zugleich mit verschiedenen Eigenschaften bekleiden kann, so zwar, dafs wir es in diesen zwei Zuständen als zwei specifisch verschiedene Körper betrachten müssen. Und dieses Beispiel scheint mir um so interessanter und lehrreicher zu seyn, da wir die Verwandlung des einen dieser Körper in den andern ganz in unserer Gewalt haben, was beim Quarz und Opal und vielen andern Körpern nicht der Fall ist.

Die Umwandlung des krystallinischen Schwefelantimons in das amorphe gelingt indessen nicht immer; man darf dazu nicht zu grofse Quantitäten anwenden, und die Masse nicht sogleich, so wie sie geschmolzen ist, in's Wasser bringen, sondern mufs sie noch eine Zeit lang im Flufs erhalten. Ich verfuhr gewöhnlich auf folgende Weise: In eine kleine Kugel von sehr dünnem Glase, dergleichen man anwendet, um anatomische Präparate im Weingeist schwebend zu erhalten, machte ich mittelst der Löthrohrflamme eine kleine Oeffnung, brachte 60 bis 70 Gran Antimonglanz hinein, verschlofs sie mit einem Kohlenstöpsel, liefs die Flamme meiner Weingeistlampe 10 bis 12 Minuten lang darauf wirken und tauchte dann das Ganze so schnell als möglich in eiskaltes Wasser. Dabei geschah immer eine sehr starke Erschütterung des Wassers, so dafs bisweilen der Boden des Gefäfses durchgeschlagen, und einmal auch das ganze Gefäfs, was von ziemlich dickem Glase war, zertrümmert wurde.

Länger fortgesetztes Schmelzen ist zur Entstaltung des Schwefelantimons eben so nothwendig, wie zur Entstaltung des Schwefels; nur dadurch scheint der *Gestaltungstrieb (nisus formativus)* dieser und vermuthlich auch anderer Körper so tief herabzusinken, dafs sie dann, wenn sie durch rasches Abkühlen gezwungen werden in festen Zustand überzugehen, nicht mehr fähig sind sich zu gestalten *).

---

*) Thénard's schwarzer Phosphor ist vermuthlich *amorpher Phosphor*. Es ist mir noch nicht gelungen ihn darzustellen.

3. Amorphes Schwefelquecksilber.

Als amorphes Schwefelquecksilber betrachte ich den sogenannten *mineralischen Mohr*, welchen man bekanntlich auf trocknem und nassem Wege darstellen kann. Der auf trocknem Wege bereitete erscheint öfters als eine durchaus schwarze, schlackenartige und auf dem Bruche glänzende Masse von halbmetallischem Ansehen, woran keine Spur von Krystallisation wahrzunehmen ist; der auf nassem Wege — durch Präcipitation — dargestellte zeigt sich stets als ein höchst zarter und voluminöser Schlamm, so wie alle gestaltlose Präcipitate sind. Er verhält sich zum *Zinnober*, in welchen er durch Sublimation und Krystallisation verwandelt wird, wie der Kermes zum Antimonglanz. Erhitzt man fein gepülverten Zinnober in einem kleinen Glaskolben über der Weingeistlampe lange, bis sich ein Theil sublimirt hat, und bringt ihn dann sammt dem Kolben in kaltes Wasser, so findet man den nicht sublimirten Antheil gewöhnlich ganz in Mohr umgewandelt, und im Wasser schwimmen schwarze Flocken umher, wie bei der Bereitung des mineralischen Mohrs auf nassem Wege. Am besten und vollkommensten gelang mir immer dieser Versuch, wenn ich den auf nassem Wege bereiteten Zinnober dazu anwendete. Uebrigens wird der Zinnober schon beim Erhitzen bräunlich oder schwärzlich, und wenn man ihn sublimirt und die Sublimation unterbricht, so findet man den Rückstand auch bei langsamer Abkühlung gröfstentheils in Mohr verwandelt *).

Das Schwefelquecksilber liefert mithin zwei verschiedenartige, durch den Gestaltungszustand signalisirte Körper wie das Schwefelantimon; wobei es auffallend seyn möchte, dafs das gestaltete Schwefelquecksilber kein metallisches, das gestaltlose dagegen halbmetallisches, ja fast vollkommen me-

---

*) Bei Bereitung des Zinnobers möchte, wenn er schön werden soll, hauptsächlich dahin zu trachten seyn, ihn frei von allem Mohr zu erhalten.

Digitized by

tallisches Ansehen hat, und das gestaltlose Schwefelantimon sich in dieser Hinsicht merklich von dem gestalteten entfernt, was den Charakter der Metallität so ausgezeichnet an sich trägt.

Da der Antimonglanz durch's Zerreiben nicht braun, der Zinnober dadurch nicht schwarz wird, sondern vielmehr eine um so höhere und lebhaftere Farbe bekommt, je feiner er gerieben wird, so finden wir darin einen schlagenden Beweis, dafs gestaltete Körper durch mechanische Zertheilung, wenn sie auch so weit, als nur immer möglich ist, getrieben wird, nicht der Gestalt beraubt werden können. Ich kann mir daher unmöglich die Deformation (so wie auch die Transformation) als einen blofsen mechanischen Vorgang zwischen den kleinsten Theilen der Körper, als eine Umlegung oder andere Anordnung der Molecüle denken. Die Eigenschaften, welche an diesen Zuständen haften und damit in unzertrennlichem Verbande stehen, sprechen zu laut gegen eine solche Ansicht. Es mufs folglich bei diesen Verwandlungen ein tiefer in das Wesen der Materie eingreifender *dynamischer Proceſs* stattfinden.

Ob bei dem Deformations-Processe das Verhältnifs der Grundkräfte abgeändert wird, ob diese Kräfte in dem gestaltlosen Körper mehr im Gleichgewichte sind als im gestalteten, oder ob in jenem die Expansivkraft ein gewisses Uebergewicht über die Attractivkraft erhalten hat, oder ob mit dem gestaltlosen Körper das Wärmeprincip inniger und gröfserem Maafse verbunden ist als mit dem gestalteten — ferner, ob vielleicht nur die Materie von jenem und nicht von diesem den Raum mit Continuität erfüllt? das sind Fragen, die sich nicht so bald, vielleicht nie genügend, werden beantworten lassen. Unterdessen glaube ich unwiderlegbar nachgewiesen zu haben, dafs es zwei wesentlich verschiedene Zustände des Starren gibt — den Zustand der Gestaltung und den der Gestaltlosigkeit — welche zuvörderst wohl unterschieden werden müssen, wenn man sich

Digitized by Google

in Speculationen über die kleinsten Theile, die Molekule oder Partikeln der Körper einlassen will.

Ueber Salsaparill

von

J. W. Batka,

Arzneiwaarenhändler aus Prag.

(Vorgetragen bei der Versamml. der Naturforscher in Breslau.)

Etymologie. Nach Monardes kommt das Wort Salsaparill aus dem Portugiesischen, von Zarza, Himbeerstrauch, und Pareilha, ähnlich, also: einem Himbeerstrauche ähnlich. Pomet, Mathiolus und Geoffroy meinen dagegen, Zarza heifse Brombeere und übersetzten daher diese Benennung als Brombeerstrauch-ähnlich, allein Brombeer heifst Amoreira, was hiermit berichtigt wird. In Italien wird die Salsaparill Salsapariglia genannt, welches wörtlich übersetzt so viel heifst als: einer Brühe (sauce) ähnlich und wird von denjenigen, welche die ursprüngliche Etymologie des Wortes nicht kennen, in dem Sinne als bezeichnend betrachtet, als eine gute Salsapariglia ein Extract geben soll, welches einer eingedickten Fleischbrühe (Salsa) am ähnlichsten und von salzigem Geschmack ist.

Sorten des Handels. Es gibt sechs ziemlich bezeichnete Salsaparillwurzeln im Handel:

1ste Sorte. Die Gelbliche. Nach Monardes scheint sie diejenige zu seyn, welche die älteste bekannte ist, und aus Peru und Mexico kam. Heut zu Tage kommt sie noch hie und da unter dem Namen Caracca-Salsaparill im Handel vor; sie zeichnet sich durch eine schwach röthliche, constant

Digitized by Google

bleichgelbe, glänzende Epidermis aus, besitzt bei den Amylum reicheren Stücken, ein röthliches Rindenmark, hat meistens einen dunkeln gefärbten Holzkern und in den magern Wurzeln besonders viele Luftporen. Sie kommt theils in Sourons, theils in Ballen mit den Wurzelstöcken und soll von Smilax officinalis K. kommen.

2te Sorte. Die Braunrothe und Graue. Die zweite uns bekannt gewordene Salsaparillsorte, aus Hondurasbai, woher sie den Namen Honduras-Salsaparill erhielt; sie ist amylumreicher als alle andere Sorten und zeichnet sich durch ihren gelben Holzkern und ihre langen Wurzeln aus, die über einander gelegt oft 6 bis 8 Fuſs Länge erreichen, und dabei die Eigenthümlichkeit haben, daſs sie gewöhnlich gegen das Ende zu dicker sind als beim Auslaufen vom Wurzelstocke, welcher 4kantige, doppelt bewaffnete (mit Stacheln besetzte) Stängeln aussendet; diesem Kennzeichen nach und denen darin meistens vorgefundenen groſsen ovallanzettförmigen Blättern, mit starken Nerven, scheint sie meistens von Smilax officinalis K. zu kommen. Sie kommt gewöhnlich in Sourons in mehrfach über einander gelegten Bündeln mit den Wurzelköpfen im Handel vor.

3te Sorte. Die schwärzlichbraune, hie und da harzig gefleckte Salsaparill aus Brasilien unter dem Namen Lissaboner Salsaparil bekannt; sie ist nicht so amylumreich als die Honduras-Salsaparill, hat daher auch dünnere Wurzeln. Diese sind mit vielen Saugfasern besetzt und haben gleichfalls eine ausgezeichnete Länge; sie kommt in langen Rollen von 6 bis 7 Schuh ohne Wurzelköpfe im Handel vor, welche wie bekannt mit den Ranken der Timbotitica umwunden sind, und soll nach Ritter von Martius aus Rio Negro, Para und Bahia und von Smilax syphilitica und Smilax officinalis kommen.

4te Sorte. Die rothe und röthlichbraune Jamaica-Salsa-

parill, aus Cajenne, vom Orinocko-Flufs und aus Jamaica. Ihre Epidermis ist meistens gefurcht, glänzend, harzig und roth gefärbt, das Rindenmark ist weifs, zuweilen röthlich, der Holzkern gelblich, wie bei der Honduras-Salsaparill; sie soll von Smilax havannensis Jaq. kommen, von welcher ich auch Blätter, so wie auch von S. papyracea Duh. darunter gefunden habe, allein es ist schwer zu behaupten, dafs sie blos von dieser abstamme, da es wahrscheinlich ist, dafs die röthliche Färbung nur von besondern Localverhältnissen herrührt, da man sowohl unter der Honduras- als Veracruz-Salsaparill röthliche Wurzel findet. Sie kommt wie die Honduras in mehrfach übereinander gelegten Bündeln vor, nur mit dem Unterschiede, dafs die Rudimente der meistens daran befindlichen Stängeln *rund* sind, übrigens wird sie gleichfalls meistens in Sourons verpackt. Die erste Beschreibung derselben verdanken wir Hancock.

5te Sorte. Veracruz- und Costa-Salsaparill.

Ich führe diese Sorten blos deshalb an, weil sie im Handel so benannt werden, halte sie aber für keine besondere Arten, sondern blos für den Ausschufs der vorhergenannten Sorten. Die Veracruz besteht gröfstentheils aus dünnen, unreifen und kürzeren Wurzelbündeln mit ihren Köpfen, die wahrscheinlich ohne alle Rücksicht von den früher benannten officinellen Species und vielen andern gemeineren Sorten gesammelt werden; die Costa scheint gröfstentheils von der gelblichen bleichen sogenannten Caracca-Salsaparill genommen zu seyn und ist gewöhnlich mit einem *borstigen Filz* überdeckt, der ihr ein graues schmutziges Ansehen gibt, voll von Erde, die sich daran hängt. Sie ist wie von Meereswasser havarirt, d. h. inwendig schwarz, von aufsen aufgelaufen, zerrissen und dumpfig; sie ist die schlechteste Sorte. Da man wahrscheinlich die Sammlung ohne alle Sorgfalt begeht, so fand ich häufig Blätter darunter, die ich für jene von Smilax

Digitized by Google

glauca Mich., S. tamnoides, S laurifolia und S. scabriuscula erkannte.

6te Sorte. Die lichtbraune und röthliche, neue Sorte von Tampico. Sie ist mir öfters schon unter dem Namen Veracruz vorgekommen, besteht aus dünnen, magern aber gesunden Wurzelbündeln (kurzen) mit Köpfen, und nähert sich durch ihre röthliche Farbe zuweilen sehr der Jamaica-Salsaparill, auch fand ich darunter die lichtgrünen zarten Blätter von Smilax cummanensis K. Es ist leicht möglich, dafs sie auch von dieser Pflanze herstammt und von Smilax medica Schlechtend.

Pharmacognosie. Die officinelle Salsaparillwurzel besteht gröfstentheils aus einem wagerechten Wurzelstocke (Rhizoma), dessen Ansteckung (Rhizomatosis) knotig, holzig genarbt und vielköpfig ist, die Köpfe sind scheidig, einer in den andern verwachsen. Die Stängeln sind wie bei den meisten Monocotyledonen als eine scheidige Fortsetzung der Wurzel nach oben zu betrachten; sie sind theils rund, theils kantig, gröfstentheils mit Stacheln besetzt, treiben ganz nah am Wurzelstocke die ersten scheidigen Internodien, welche sich höher hinauf immer weiter von einander entfernen. Diese Internodien sind genarbt und enthalten in ihren wulstigen Gelenken gewöhnlich zwischen Stacheln die Blattansätze und die Sprossen für das künftige Jahr. Der wurzelstockartige Mittelstock, welcher der Erde nahe ist, bildet zuweilen obere Wurzelköpfe (Epirhizae), die dann ihre Ausläufer (Nebenwurzeln) stützenartig herab in die Erde senken; diese Nebenwurzeln (Radices fibrosae) sind diejenigen, von welchen hier als Salsaparill vorzüglich die Rede ist, sie laufen strickförmig aus den Narben der Scheide rund herum strahlend aus, kriechen unter der Erde fort, wo sie sich rankend mit ihren kleinen Saugfasern (Fibrae absorbentes), welche aus den Rindenporen heraustreten, befestigen, oder

Digitized by Google

bogig wurzelfassend sich in 2 bis 3 Ausläufer am Ende theilen. Die Nebenwurzeln oder Centralwurzeln sind theils länger theils kürzer, und die längsten am Ende etwas verdickt, so dafs sie wie längliche Knollen aussehen. Die Epidermis derselben ist meistens glatt und harzig, mit häufigen Rindenporen besetzt, in denen der Keim zu den Saugfasern liegt, durch welche sie Luft und Feuchtigkeit aus der Erde ziehen. Unter der Epidermis liegt das Rindenmark, welches aus einem Zellengewebe besteht, in welchem die Amylumkörner liegen. Hierauf folgt der meistens harzige Holzkern, welcher aus Gefäfsbündeln besteht, die mit treppenartigen Hohlgängen (Trancheen) begleitet, im Durchschnitt länglich sphärische Oeffnungen erkennen lassen und gleich Markstrahlen die gefärbte saftige Substanz des Holzringes bezeichnen, hierauf folgt das weifse Holzmark mit seinen Amylumkörner umschliefsenden punktförmigen Luftgängen.

Wohl über wenig Gegenstände der Materia medica bestehen so verschiedene, zum Theil sich widersprechende Ansichten als über Salsaparill, weshalb man diesem Heilmittel zur Zeit der Continentalsperre bei uns unbedenklich das Verbannungsurtheil sprach und sie erst 1822 in die österreichische Pharmacopoe wieder aufnahm, als man der alten Anhänglichkeit der ältern und besonders der italienischen Aerzte nicht mehr widerstehen konnte. Ich habe mich auf meinen Reisen besonders dafür interessirt, die Ansichten der Aerzte über diesen Gegenstand kennen zu lernen, allein ich mufs gestehen, dafs auch ich nie dadurch befriedigt wurde. Man verschreibt Salsaparill der Gewohnheit nach, die ältern im Decocte, die neuern als Infusion, meistens als Nachkur in Syphilis, allein welcher von den bemerkten sechs Sorten man den Vorzug geben soll, darüber scheint niemand gründlich Auskunft geben zu können, und in der That, diese Aufgabe ist selbst für den Waarenkenner schwierig; so z. B. gilt in

Digitized by

Frankreich die runzliche graue Veracruz und Costa für die beste und hat daselbst den Namen Honduras - Salsaparill, während die ächte Honduras wieder Caraque benannt und viel weniger geschätzt wird als die erst genannten, bei uns geringern Sorten. In Italien hat man ganz entgegengesetzte Ansichten von den französischen, indem man nicht die runzlichen magern Sorten, sondern die fingerdicken platten, nicht runzlichen, amylumreichen Hondurassorten allen übrigen vorzieht und solche mit schweflichter Säure gebleichte und in spitzigen Bündeln appretirte Honduras - Salsaparill unter dem Namen Salsa di Portugallo zu ungeheuren Preisen, mit 7 bis 8 fl. das Pfund verkauft. In Holland ist man gleichfalls für die amylumreichere Caraccas und Hondurassorten eingenommen und zieht diese allen andern vor. In England war früher die schwarze Lissaboner im Vorzug, allein seit Hancocks verdienstvoller Abhandlung fängt dis rothe Jamaica-Salsaparill an, die Oberhand zu gewinnen, und man geht vorzüglich auf den bittern kratzenden Geschmack dieser Sorte. Die Russen halten auf Lissabon - und Honduras - Salsaparill, und dieser Meinung treten bisher die meisten deutschen Aerzte bei. In der That, nur diesen so sehr verschiedenen Meinungen danken wir es, dafs die Preise der Salsaparillsorten sich bisher so gleichförmig fortbewegen, da jedes Land darin seine eigenen Vorurtheile besitzt, die daselbst bekannte Sorte vorzieht und die andern verwirft, überhaupt kein allgemeiner Prototypus für die Salsaparillsorten des Handels besteht.

Welche Salsaparill ist nun die beste für die therapeutische Anwendung?

Diese Frage rationell zu beantworten, ist selbst jetzt schwierig, wo wir über die meisten Heilmittel ziemlich belehrt sind, weil wir mit Recht voraussetzen können, dafs darüber nur nach einer genauen Analyse aller im Handel vorkommenden Salsaparillsorten geurtheilt werden könne;

Digitized by Google

denn was ist eigentlich der wirksume Stoff der Salsaparill? Ist es das Stärkemehl des Cannobbio? Ist es der reichliche Extractivstoff des Professors Pfaff und Pope? Das bittere Princip des Doctor Hancok? Das im Wasser unlösliche, im Alkohol auflösliche Parillin des Pallota oder — das im Wasser lösliche, im Alkohol unlösliche Smilacin von Folchi? Ist es das schäumende krystallinische Princip von Thubeuf? oder die Kalkseife von Wittstock? — —

Ich bin weit entfernt, durch meine sehr unvollständige, ja nur sehr flüchtige chemische Untersuchung der Jamaica-Salsaparill diese verschiedenen Fragen erörtern zu wollen, allein immerhin kann nur auf diese Weise eine Ansicht gewonnen werden, die uns mit den pharmakodynamischen Werthen des in Rede stehenden Heilmittels bekannter machen kann.

Monardes, dem wir die ersten Nachrichten über die Salsaparill verdanken, schreibt, dafs man schon zu seiner Zeit (1575) nicht einig war, ob man die ganze Wurzel, die Rinde mit dem Amylum, oder nur den Holzkern (parte lignosa] brauchen sollte; auch die neuern italienischen Chemiker scheinen sich nur theilweise in Beziehung auf diese Ansichten mit der Analyse dieser Wurzel beschäftigt zu haben, und so folgte auch ich, theils um ihnen nachzuarbeiten, theils um eine schnellere Uebersicht der Wirksamkeit der einzelnen Theile zu erhalten, diesem Wege, indem ich die vorläufige Untersuchung erstens der *Rinde* (Epidermis), zweitens des *Rindenmarks* (Amylum) und drittens des *Holzkerns* vornahm, und blos als Controle noch einmal die Analyse der ganzen Wurzel wiederholte. Die theilweise Untersuchung gewährte mir folgende Resultate;

Die Epidermis der Jamaica-Salsaparill so sorgfältig als möglich von dem anhängenden Rindenmark (Amylum) getrennt enthält auf dem gewöhnlichen Wege der organischen

Digitized by

Analyse durch Behandlung mit Alkohol, Aether, Wasser etc. ausgeschieden:

a) ätherisches Oel (mit etwas Harz: kratzendes Princip)
b) Farbstoff
c) essigsaure Salze
d) Schaumharz (Parillharz, Parillinsäure?)
e) Extractivstoff
f) Eiweifs und Bassorin
h) Chlorsalze
i) Stärke und Gummi

Das Rindenmark:

a) Stärke
b) Gummi
c) Pflanzenleim
d) Extractivstoff
e) Eiweifs
f) harzigen Farbstoff
g) Stärkefaser und Tegumente

Der Holzkern mit dem Mark:

a) gelbes Weichharz
b) Stärke
c) Gummi
d) gallertsaure Salze
e) Pflanzenleim
f) Schaumharz
g) Spur von Kreosot
b) Holzfaser

Die sämmtlichen erschöpften Rückstände gaben eingeäschert eine graue Asche, welche an Wasser nichts Auflösliches mehr abgab, in Salzsäure gelöst folgende Resultate gewährte:

Digitized by Google

a) kohlensauren Kalk
b) Spur von kohlensaurer Bittererde
c) Spur von Thonerde
d) Spur von Eisenoxyd
e) in Salzsäure unlöslichen Sand
(NB. kein Phosphorsalz)

Diese Resultate zusammengestellt geben 17 eigentliche Bestandtheile, worunter ich jedoch nicht alle für praeexistirend erkläre, da die Chlorsalze und das Kreosot z. B. gewifs nur mechanisch darin befindlich sind, indem ersteres durch das Waschen der Wurzeln mit Meerwasser, bei der Sammlung, letzteres durch den Rauch, der die Giebel der Dächer ohne Rauchfang durchzieht, bei der Trocknung schon an der Quelle erzeugt und die Essigsäure, die Gallertsäure, das Bassorin und Gummi als Producte der Behandlung betrachtet werden können. Diejenigen die ich neu darin gefunden habe, und die sich durch Eigenthümlichkeit auszeichnen, erlaube ich mir, besonders zu characterisiren.

Das Schaumharz.

Es scheint identisch mit Thubeufs krystallisirtem Stoff und hat auch die von ihm angeführten chemischen Eigenschaften: es ist weifs, krystallisirt blumenkohlenartig, entzündet sich an einem Platindraht und verbreitet einen harzähnlichen Geruch (entfernt nach Jalapa), löst sich in Alkohol, noch leichter in wasserhaltigem Weingeist und auch in vielem und kochendem Wasser, und theilt demselben die Eigenschaft zu schäumen mit, allein weniger im vollkommen aufgelösten reinen Zustande als suspendirt in kaltem Wasser, wo es in Verbindung mit den gallertsauren und Chlorsalzen opalisirend schäumt. Es hat mehrere Eigenschaften mit der Gallertsäure gemein, es wird aus seinen Auflösungen durch Chlorcalcium gefällt, ebenso durch Mineralsäuren. Aus einer

Digitized by Google

Lösung des wässerigen Salsaparillextractes, mit 76% Weingeist ausgezogen, dieser Auszug eingedampft und mit Wasser aufgenommen, bleibt das Schaumharz in gelbweifsen Flocken zurück, welche ihr Wasser durch langsames und gelindes Erhitzen verlieren und dann zu einem schwach bräunlich gefärbten, durchsichtigen, spröden, pulverisirbaren Harze schmelzen, das sich bei erhöhter Temperatur aufbläht, weifse stechende Dämpfe ausstöfst, brauner wird, endlich sich vollständig zersetzt, viele Kohle zurücklassend, welche keine Asche hinterläfst. Als Hydrat bildet es Schuppen von Perlmutterglanz, nach Art der Fettsäure, die nafs eine Art Gallerte bilden, welche ich anfänglich für Gallertsäure hielt, die aber durch Behandlung mit Salpetersäure keine Oxal- und Schleimsäure gibt, sondern sich unter Erwärmung auflöst, sich unter Bräunen und Schäumen zu einem Glanzfirnifs verdickt und nach gänzlicher Verdampfung das Harz unverändert hinterläfst. In Weingeist gelöst, mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd behandelt, gibt es Niederschläge nach Art der Harzsäuren. Mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich rothbraun auf, wird purpurroth durch einen Tropfen Wasser, was aber schnell wieder bei Zusatz von mehr Wasser verschwindet. Mit Ammoniak verseift bildet es eine Art Emulsion nach Art der fetten Säuren, die aber nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks wieder rein und klar wird und sehr schäumend ist, hierauf abgedampft bleibt das Harz schaumartig vertrocknet zurück, löst sich opalisirend im Wasser auf, in welchem es durch einen Tropfen absoluten Alkohol ganz trübe und schaumig wird und sauer reagirt. Mit Magnesia verseift gibt es gleichsam eine schäumende Verbindung ähnlicher Art.

Dieses Schaumharz (dem ich geneigt wäre aus den letzteren Resultaten auch noch den, vorläufig hypothetischen Namen Parillinsäure zu geben) läfst sich auch durch Zusatz von

Digitized by Google

Alcohol absolutus als Hydrat aus der wässerigen Aufnahme des Alkoholauszugs der Salsaparilla gewinnen, indem es darin theils suspendirt, theils in Verbindung mit Gummi, Bassorin und den gallertsauren Salzen in einem voluminösen Niederschlag gefällt wird, aus welchem es sich durch kochenden Weingeist ausziehen läfst. Vielleicht ist diese Substanz schon theilweise als Harzseife in der Wurzel enthalten, und ertheilt somit in Verbindung mit Eiweifs und Gummi das schäumende Wesen den wässrigen Infusionen.

Farbstoff.

Es ist schwer ihn isolirt darzustellen und er ist immer von etwas ätherischem Oel und Parillharz begleitet. Die Jamaica-Salsaparill besitzt ihn vorzugsweise in der ihr eigenthümlichen rothen Epidermis, in Verbindung mit Weichharz und ätherischem Oele, welche das kratzende Princip constituiren. Dieser Farbstoff ist löslich in Alkohol und Aether, theilweise auch in Wasser; er wurde durch Behandlung des Weingeistextractes mit Aether, bei Abscheidung des Weichharzes durch Ausziehung des Aetherextractes mit Alkohol gewonnen. Die Auflösungen sind von klarer gelber Farbe und lassen das Pigment schön gelbroth beim Verdampfen zurück. Dieser harzige Farbstoff hat den specifischen Geruch der Salsaparill und röthet schwach Lakmus. Das damit gelb gefärbte Papier reagirt ziemlich empfindlich auf Alkalien, die es grün färben, wird durch Bleizucker braun, durch Zinnchlorür fleischroth, Eisenoxydsalze braungrün gefärbt; Säuren verändern die Farbe nicht, eben so wenig Eisenoxydulsalze, schwefelsaure Thonerde und Kaliumeisencyanur. Salpetersaures Silber schlägt den Farbstoff purpurfarbig nieder. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn braun und es scheidet sich durch Zusatz von Wasser etwas Parillharz gelbgefärbt aus.

Digitized by Google

Gelbes Weichharz.

Es ist in der Epidermis und jedem harzigen Rindenmark, aber specifisch in dem gelben Holzkern der Jamaica- und Honduras-Salsaparill enthalten, und wurde, nachdem solcher durch Wasser erschöpft war, durch den Auszug mit Aether hieraus dargestellt. Es ist citronengelb, fettwachsähnlich, riecht nach Wachs und Honig, und wenn es aus dem Alkoholextract durch Aether ausgezogen wird, entfernt nach Benzoesäure. In einem Kölbchen einer höhern Temperatur ausgesetzt, wird es in brenzliches Oel, das auf dem Wasser schwimmt, mit einer Spur von Kreosot, und durch höhere Temperatur in Kohle verwandelt. Es ist löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser, und sehr schwer von dem damit verbundenen ätherischen Oele zu trennen.

Chlorsalze.

Sie begleiten nicht ausschliefslich jede Salsaparillsorte, allein bei Jamaica-Salsaparill fehlen die Chlorsalze selten; sie krystallisiren aus dem Auszuge des wässrigen Extracts mit Weingeist als Chlorkalium und Chlornatrium in ganz deutlichen Würfeln und kreuzförmigen Sternchen, welche letztere sich in treppenförmigen Tafeln ausbilden. Sie bedingen den salzartigen *bittern* Geschmack des Extractes, und selbst der Holzkern ist nicht frei davon, was sich für den supponirten Fall einer mechanischen Behandlung mit Meerwasser, durch die häufigen Rindenporen der Epidermis und den innern Bau der Gefäfsbündel des Holzkerns leicht erklären läfst.

Gallertsäure.

Es ist diejenige, welche den wässrigen Extracten der Salsaparill eine sulzartige Consistenz gibt; sie wurde durch Behandeln der erschöpften Rückstände mit kalihaltigem Was-

Digitized by Google

ser, Fällen mit Chlorcalcium, Ausziehen mit Salzsäure und Abdampfen erhalten.

Aetherisches Oel.

Es wurde bei meinen Versuchen blos sichtbar bei der Destillation des alkoholisirten Aetherextractes mit Wasser gewonnen, wo es obenauf schwimmt. Es hat einen scharfen kratzenden Geschmack, einen durchdringenden Geruch, der dem ätherischen Oele von Apium Petroselinum ähnelt, und schwächer, jenen des, Decoctum Zittmanni charakteristisch bezeichnet.

Kreosot.

Die Nachweisung dieses neuen Körpers ist mir bei meinem kleinen Versuche unmöglich gewesen herzustellen, allein sowohl bei Zersetzung des gelben Weichharzes als in dem specifisch rauchigen Geschmack, welcher alle Infusionen des *Holzkernes* charakterisirt, und den bekannten Salsaparill-Präparaten: Lisbon-Diet, Essenza di Salsapariglia, den Rob antigouteux jenen eigenthümlichen Geschmack gibt, läfst sich wohl vermuthen, dafs Kreosot im Spiele sey, weil es bekannt ist, dafs dieser Körper eine besondere Affinität zur Stärke besitzt, im Rauch enthalten, der bei der Trocknung der Salsaparillwurzeln dieselben durchzieht, in die Gefäfsbündel eindringt und sich daselbst mit der Stärke verbindet. Was das Parillin und Smilacin der italienischen Chemiker betrifft, so habe ich mich vergeblich bemüht, solche auf die angeführte Weise daraus darzustellen, daher ich die Nichtexistenz derselben in keinen Zweifel mehr ziehe, und beide für problematisch halte. Ich habe bei dieser Arbeit Gelegenheit gehabt, manche Selbsttäuschung zu erleben, und will vorübergehend nur jener meines ersten Versuchs erwähnen, wo ich Krystalle durch Unaufmerksamkeit beim Auswaschen erhielt, die ich nach der Beschreibung von Plisson u. Henry für

Asparagin hielt. die aber nichts anders als edler Salpeter waren, der wahrscheinlich aus der anhängenden Erde in die Waschwasser überging, die ich zur Untersuchung des Schaums vom Waschen der Salsaparill aufbewahrt hatte. Da die Salsaparill unter die Asparagineen gehört, so war mir eine ähnliche Schlufsfolge um so weniger zu verargen.

Wenn die Resultate der chemischen Analyse nur dem Arzte als Commentar zur Erklärung der pharmacodynamischen dienen sollen, so ist nicht zu leugnen, dafs man auf das Stärkmehl als besonders nährenden und in den amylumreichen Sorten vorherrschenden Stoff nicht ohne Grund bei der Nachkur von Syphilis einigen Werth setzt. Ich möchte diesem aber nicht die blutreinigenden und schweifstreibenden Eigenschaften zuschreiben, von welchen in Verbindung mit Schwefel und Schwefelmetallen die Wirkungen des Rob depuratif, antisyphilitique, des Decoctum Zittmanni, Dec. antoarthritico-Quarini etc. *) bedingt sind, sondern vielmehr den Chlorsalzen, dem Parillharz (als Analogon von Guajacharz) und dem ätherischen Oel einigen Werth einräumen. Dafs Harze bei dem Holztranke wesentlich die Wirkung des Guajac, Sandelholzes etc. bestimmen, und das ätherische Oel durch den flüchtigen Bestandtheil (dem Spargel nicht unähnlich), nämlich urintreibend und zugleich assimilirend auf die Harnabsonderung mitwirken, dürfte nicht in Abrede zu stellen seyn. Hierüber müssen nun allerdings Erfahrungen der Aerzte entscheiden, und mir sey es blos vergönnt, durch meine Arbeit den Weg dazu vorläufig angezeigt zu haben.

*) Vorschriften von Willis, Weikand, Faltz, Jacobi, Vigaroux, Merat, Alibert, Lerroy, Chaussier, Le Mort, Brugnatelli etc.

Digitized by Google

Ostindische Salsaparill.

Eine besondere Sorte, welche kürzlich im englischen Handel vorkam, ist noch eine ostindische, welche unter dem Namen Nunnari-Salsaparill daselbst eingeführt wurde, die ich aber nach meiner Ueberzeugung für keine ächte Salsaparill halte und daher unter die falschen Gattungen zu zählen geneigt bin.

Die Nunnari-Salsaparill kommt in kurzen Bündeln vor, und sieht einer Ipecacuanha ähnlicher als einer Salsaparill des Handels. Ihre Textur ist schlangenförmig gewunden, federkielstark, die Epidermis dunkelgrau und schwärzlich von Farbe, gerunzelt und durch ringförmige Einschnitte wie articulirt; sie löst sich leicht von der braunröthlich angelaufenen, glatten Unterlage ab, unter welcher das weifse Rindenmark ruht, dem endlich der weifse Holzkern folgt, dessen Structur jenem der ächten Salsaparill sehr ähnlich sieht. Die Wurzel ist ferner auch mit Rindenporen und kleinen Wurzelfasern versehen, allein ein Hauptunterscheidungsgrund für eine andere Familiengattung als jene der Asparagineen liegt in dem Wurzelkopfe, der gerade aufwärtsstrebend sich ohne alle scheidigen Internodien erhebt und einen Stengel treibt, der durch seine Bauart ganz den Character der Exogenen besitzt.

Von einer ostindischen Salsaparill spricht Pomet in seiner Histoire generale des Drogues, eben so die Blackwell in ihrer Collectio Stirpium und bildet Smilax aspera (eigentlich aber S. glauca Mich.) aus der Hortus Malabaricus, zugleich als Stammpflanze der Westindischen Salsaparillsorten ab. In neuerer Zeit haben nur einige Botaniker der ostindischen Salsaparill erwähnt; darunter ist Loureiro, in seiner Flora Conchinch. 2 p. 763, der Smilax perfoliata als Stammpflanze einer ähnlichen Wurzel angibt. Ob Kaem-

Digitized by Google

pfer, Thunberg und Osbeck in ihrer Reise durch China nicht darunter Smilax Chinae meinen, ist noch zu untersuchen. — Schon während meines Aufenthalts in London ist mir eine ähnliche Wurzel unter dem Namen Periploca Scammonium vorgekommen, die ich damals für eine falsche Ipecacuanha hielt, indem ich die Ableitung des Scammoniumharzes von dieser Pflanze aus der Ursache für sehr gewagt erklärte, als mir durch Fleischer bekannt war, dafs diese Pflanze weder um Aleppo noch sonst in der Levante vorkommt. Die Einsendung der im vorigen Jahre in London angekommenen Nunnari-Salsaparill liefs mich auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, dafs die von mir angeführte Wurzel identisch mit der beschriebenen Salsaparillsorte ist. Auch Martius Angabe, dafs die schon früher in Ostindien einmal eingeführte Salsaparill von einer Periploca, nämlich Hemidesmus indicus abstamme, stimmt mit dem Meinigen überein, dafs diese Wurzel vielmehr der Familie der Apocyneen gehöre, die mehrere falsche Ipecacuanhaspecien liefern. Eine Anomalie, welche bestätigt, dafs auch unter den Apocyneen mehrere Arten ausgezeichnet durch ihre aromatischen Harze sind, liegt noch in der Erfahrung, dafs diese Wurzel (besonders die Rinde) einen Vanille-Geschmack besitzt und sehr an Alyxia aromatica beim Kauen mahnt, die gleichfalls dieser Pflanzenfamilie zugehört *).

*) Ueber Nanary vergl. noch Bd. X. S. 348. dieser Annalen. D. R.

Digitized by Google

Bemerkungen über die Mechoacanna und einige verwandte Arznei-Droguen

vom

Professor Dierbach.

Bald nach der Entdeckung von Amerika brachten die Spanier mehrere neue Arzneiwaaren nach Europa, unter denen manche sind, die wir bis auf den heutigen Tag noch immer gebrauchen; andere dagegen geriethen, so gut wie viele unserer einheimischen Mittel, allmälig in Vergessenheit. Zu diesen gehört auch die radix Mechoacannae, von der jedoch noch immer fast in jeder Apotheke sich Exemplare vorfinden.

Die Mechoacanna-Wurzel hat ihren Namen von der Provinz Mechoacan in Mexiko, ungefähr 40 Meilen oberhalb der Hauptstadt dieses Namens gelegen. Ferdinand Cortez nahm im Jahre 1524 von der Provinz Mechoacan im Namen des Königs von Spanien Besitz, und die Franziskaner gründeten sofort ein Kloster in der neu erworbenen Gegend, die durch ihre grofse Fruchtbarkeit und Reichthum an den mannichfaltigsten Naturprodukten sich auszeichnet. Nicht lange bestand jenes Kloster, als der Praeses desselben von einer schweren Krankheit befallen wurde, zu deren Heilung ihm ein indischer Häuptling der einheimischen Völkerstämme den Gebrauch der Mechoacanna vorschlug, wodurch er auch wirklich seine Gesundheit wieder erhielt. Dieser Umstand gab die Veranlassung, dafs insbesondere die Franciskaner-Mönche den Ruhm des neuen Heilmittels ausbreiteten, so dafs der Ruf desselben bald nach Europa gelangte; die Mönche bezeichneten es mit dem Namen Rhabarbarum indicum, später nannte man es auch Bryonia americana, Scammonium americanum u. s. w., Benennungen, die theils auf die purgi-

rende Wirkung, theils auf die äufsere Aehnlichkeit mit den berührten Arzneien hindeuten. *)

Der Spanier Monardes schrieb frühe schon ein Werk über die damals neuen amerikanischen Arzneimittel, von welchem Werke Clusius eine lateinische Uebersetzung lieferte, die 1574 zu Antwerpen gedruckt wurde. Monardes sah die Pflanze, welche die Mechoacanna liefert, in dem Garten eines amerikanischen Franziskanerklosters, und beschreibt sie auch, doch so, dafs man allenfalls auf einen Convolvulus schliefsen kann, etwas Näheres aber nicht zu bestimmen vermag, wozu noch kommt, dafs er nicht blos von einer, sondern von drei Sorten der Mechoacanna redet, deren zwei allem Ansehen nach von der jetzt bekannten Drogue wesentlich verschieden sind.

Clusius erhielt aus Amerika die Samen von zwei Arten Mechoacanna nebst ihren Kapseln; ausgesäet gingen sie zwar auf und vegetirten einige Zeit lang, starben aber wieder ab, noch ehe die Blumen sich entwickelt hatten. Dodonaeus gab, vielleicht zuerst, die Abbildung von der Mutterpflanze der Mechoacanna, allein abermals ohne Blumen und Frucht; doch läfst sich so viel aus dieser Abbildung erkennen, dafs es eine windende Pflanze ist, foliis ovatis, seu ovato-cordatis integris hirsutis.

Auch Lobelius (der jedoch nur die Abbildung der Wurzel lieferte) sah die Mechoacanna-Pflanze lebend im Garten des Peter Coldenbergius; allein er berichtet nichts weiter von ihr, als dafs es ein Schlinggewächs sey, wie die Bryonia und Blätter habe wie die Smilax aspera. Noch gedenkt er einer zweiten Mechoacanna-Pflanze, die der Campanilla lazurea oder dem Scammonium ähnlich sehe und Blätter habe wie Bryonia sylvestris.

---

*) Man vergleiche Histor. general. plant. Lugdun. p. 1902.

Digitized by Google

Endlich gibt Tabernaemontanus ebenfalls die Abbildungen von zwei Mechoacanna-Gewächsen, allein sie scheinen nicht nach lebenden Exemplaren entworfen zu seyn, weshalb es mislich ist, genauer auf sie einzugehen.

Später wurde die Mutterpflanze der Mechoacanna mehrmals beschrieben und abgebildet; dahin gehören:

Bryonia alba peruana sive Mechoacanna Park. Theatr. 179.

Mechoac. vera sativa. Munting Aardgewar, p. 764 tab. 763.

Iticucu Marcgrav. plant. Brasil. 41.

Taenache seu radix Mechuacanica. Hernandez. Mexic. 164.

Convolvulus americanus Mechoacan. Raji Histor. 723.

Alle diese Werke stehen mir gegenwärtig nicht zu Gebot, und ich vermag daher nicht zu berichten, was darin Brauchbares zur Erkennung der Mutterpflanze jener Arzneidrogue enthalten seyn möchte.

Linné selbst hat in seinen eigenen Schriften nirgends einen *Convolvulus Mechoacanna* aufgenommen, und gleiche Vorsicht beobachtete auch Persoon in seiner bekannten Synopsis plantarum, wo man eine Pflanze dieses Namens vergeblich suchen wird; nur Bergius führte eine solche ein, und definirt sie folgendermafsen:

Convolvulus Mechoacanna: caule volubili, foliis cordatis, fructibus maximis tomentosis. Mater. med. pag. 99.

Willdenow gibt nachstehende Definition.

C. Mechoacanna: caule volubili, foliis ovatis trilobisque hastatis, pedunculis incrassatis unifloris. Anleit. z. Selbststudium pag. 93.

Bei Vergleichung dieser Phrasen wird man sicht geneigt fühlen, anzunehmen, dafs die Pflanze des Bergius eine andere ist, als die des Willdenow. Roemer u. Schultes erinnern, dafs Willdenow von seiner Pflanze nichts weiter als das Angeführte beibringe, setzen aber hinzu, er scheine sich zu beziehen auf:

Digitized by Google

C. Mechoacanna Vitmann Summ. pl. I p. 434, wo sich folgende Beschreibung finde: Proxime accedit ad Convolvulum Sepium. Rad. bifida, extus fusca. Caules sarmentosi, longe scandentes, multanguli. Folia alterna petiolata cordiformi-aurita saturate viridia, subtus nervosa. Corolla alba vel dilute incarnata, intus purpurea. Semina fusca. Habit. in Brasilia et Mechoaca novae Hispaniae. *)

Nicolai beschreibt offenbar dieselbe Pflanze ausführlich und zwar folgendermafsen: **)

Mechoacanna, seu Convolvulus americanus, Raji histor. 723. Jetieu Brasiliensibus nuncupatur. Die Wurzel ist einen Fufs lang, sehr dick, meistens zweitheilig (bifida), aufserhalb dunkelgrau oder braun, innen weifs, milchend, harzig; die langen dünnen Stengel winden sich, sie sind vieleckig und enthalten ebenfalls Milchsaft; die Blätter stehen einzeln, sind zart, dunkelgrün, geruchlos, herzförmig, bald geöhrt, bald einfach (sine auriculis), einen, zwei, drei bis vier Finger lang, auf der untern Seite von hervorstehenden Nerven durchzogen. Die Corolle ist einblättrig, glockenförmig, schwach fleischfarben, innen purpurroth. Die Frucht bildet eine Kapsel, worin die schwärzlichen, erbsengrofsen, dreieckigen, etwas zusammengedrückten Samen liegen. Im Frühjahr wird die Wurzel von den Brasilianern gesammelt, in Scheiben oder längliche Stücken zerschnitten, auf Fäden gereiht aufgehangen und getrocknet.

Aus dem Angeführten geht nun so viel hervor, dafs der Ausdruck Mechoacanna überall vieldeutig ist, und dafs man ihn im Pflanzensysteme vermeiden mufs, um Mifsverständnissen vorzubeugen, was um so leichter geschehen kann, da wenigstens die von Rajus, Piso und nach ihnen von Nicolai beschriebene Pflanze keine andere ist, als:

*) System. Vegetabil. IV. p. 257.
**) System. Mater. med. II. p. 141.

Convolvulus Iticucu *) *Gmelin* Syst. Vegetabil. I. p. 339; sie ist ungezweifelt die wahre Mutterpflanze der brasilischen Mechoacanna, aber ungewifs bleibt es, ob dieselbe auch in Mexiko vorkommt, und dort ebenfalls die oft berührte Arznei-Drogue liefert, wenn gleich Vandelli ausdrücklich davon redet. Ob ferner eine der Jalappen-Pflanzen, von denen in den jüngsten Zeiten die Herren Schiede und Ledonois Nachricht gaben, hierher gehören dürfte, mögen Andere entscheiden.

Voigtel in seinem geschätzten Handbuche der Arzneimittellehre macht die Bemerkung, es scheine ungewifs, ob Convolvulus Mechoacanna eine eigene Species oder nur eine Varietät von Convolvulus Jalapa sey, eine Ansicht, die berücksichtigt zu werden verdiente, denn in der That, die wahre Radix Mechoacannae, so wie sie die früheren Aerzte beschrieben, und wie sie zum Theil noch jetzt sich vorfindet, hat die allergröste Aehnlichkeit mit der radix Jalapae; sie unterscheidet sich hauptsächlich nur durch ihre hellere Farbe, durch ihren geringeren Gehalt an Harz und durch die davon abhängende geringere Wirksamkeit. Um so mehr dürfte man sich geneigt fühlen anzunehmen, dafs wenn nicht immer, doch öfters von einer und eben derselben Species Mechoacanna und Jalapa gesammelt werde, da ein ganz gleiches Verhältnifs bei *Convolvulus trilobatus* vorkommt; es gibt nämlich davon eine Varietät mit weifser und eine andere mit schwarzer Wurzel; diese letztere wird nach Thunbergs Bericht von den Japanern vorzugsweise als Purgirmittel benutzt.

Radix Matalista.

Eine obsolete Arznei-Drogue, die mit der Mechoacanna die gröste Aehnlichkeit hat. Eine der ältesten Nachrichten

*) Iticucu ist der brasilische Name der Mechoacanna.

Digitized by Google

von ihr gab Vogel. *) Er sagt blos, die Wurzel komme von einer in Amerika einheimischen, bis jetzt aber unbekannten Pflanze; sie wirke als ein Abführungsmittel, zwar schwächer als Jalappe, doch etwas stärker wie Mechoacanna. Man gebe sie in der Dosis zu zwei Drachmen.

Ausführlicher ist Murray **); er sagt, die Wurzel komme in den Officinen in Scheiben geschnitten vor, die bald einige Linien dick, bald dünner seyen; eben so seyen diese Scheiben in Hinsicht des Umfangs verschieden, denn es gebe solche, die fünf Zoll und mehr im Durchmesser hätten. Die äufsere Oberfläche sey aschgrau und sehr runzlich, innerhalb erscheine sie weifser und bilde concentrische Ringe, an manchen Stellen erscheine sie wie porös, so dafs man glauben könne, sie sey von Würmern zerfressen, wenn die Bildung nicht so regelmäfsig wäre. In Hinsicht der Consistenz sey sie mäfsig compact und bedeutend schwer. Uebrigens setzt er hinzu, werde sie gar nicht mehr verschrieben.

*) Histor. Mater. med. pag. 239.

**) Apparatus medicamin. VI. p. 169.

Anmerkung. Dieser Aufsatz war schon völlig beendigt, als mir die Nachrichten des Hrn. Daniel B. Smith über die Jalappe und ihre Mutterpflanze bekannt wurden. (Journal de Chimie med. Sept. 1833 p. 513 — 522.) Es kommt da die Ansicht vor, dafs Convolvulus Jalapa L. und Ipomoea macrorhiza Michaux, die man bisher für synonym hielt, zwei verschiedene Pflanzen seyen, wovon die letztere die wahre Mechoacanna liefere. Dem widerspricht aber Guibourt, weil die Wurzel der Ipomoea so grofs sey und doch die Mechoacanna in viel kleineren Stücken vorkomme als die gewöhnliche Jalappe. Auf diese Bemerkung kann man aber keinen besondern Werth legen, da Guibourt nur die falsche weifse Mechoacanna zu kennen scheint; entscheidender aber dürfte der Umstand seyn, dafs die Ipomoea macrorhiza im östlichen Florida wächst, die Mechoacanna aber ursprünglich aus Mexiko kommt. Hat Smith übrigens doch recht, so müste man drei Sorten unterscheiden, eine Mechoacanna mexicana, brasiliana und floridana.

Digitized by

Nicolai fand die Wurzel zu seiner Zeit nicht mehr in den Apotheken zu Halle; er erinnert noch, in Amerika heifse sie auch *Battaga de Purga*, sie sey nach der Jalappe bekannt geworden und komme ihr auch sonst sehr nahe, nur enthalte sie weniger harzige Theile, indem in einem Pfunde nur anderthalb Unzen Harz gefunden werde, weshalb sie denn auch geringere Purgirkräfte besitze, doch acer stärker wirke wie die Mechoacanna. Sie wurde, wie er hinzusetzt, sonst meistens nur in Gallenfiebern verordnet. *)

Aeltere Nachrichten von der Matalista findet man in dem Museum Wormianum p. 156 und bei Marcgravius plant. Brasil. lib. I cap. XX. Beide Werke habe ich leider nicht nachschlagen können.

Dafs übrigens die Matalista früher öfters gebraucht wurde, geht schon daraus hervor, dafs sie selbst in der Pharmacopoea Wirtembergica eine Stelle fand. Dort heifst es ausdrücklich: sie scheine eine Art von Mechoacanna zu seyn, und werde für die Wurzel der *Mirabilis peruviana* gehalten. Dies ist eine Vermuthung, die um so gröfsere Aufmerksamkeit verdient, als in den jüngsten Zeiten die Herren Professoren Wenderoth in Marburg und Nees v. Esenbeck in Bonn eine ganz ähnliche Ansicht äufserten, indem sie die Wunderblume als die wahre Mutterpflanze der Mechoacanna ansehen.

Dafs man zu Linnés Zeiten von der *Mirabilis Jalapa* die gewöhnliche Jalappenwurzel der Apotheken ableitete, ist bekannt genug und braucht deshalb nicht näher nachgewiesen zu werden, allein erinnern mufs man doch, dafs nach Loureiro diese Pflanze besonders dann eine stark purgirende Wurzel liefert, wenn sie mehrere Jahre lang an der lebenden Pflanze gelassen wird, denn dieses bei uns nur jährige

*) System. Mat. med. II p. 155.

Gewächs perennirt in wärmeren Ländern; ein Umstand, den die Herren Mérat und Lens in dem Dictionnaire universel de Matière médicale Tom. IV. p. 430. aufser Acht gelassen haben, indem sie sagen: Le principal Mirabilis est le M. Jalapa L., connue sous le nom de *faux Jalap*, parcequ'on a cru longtemps, que sa racine, qu'on dit âcre et d'un gout nauséeux, fournissait le Jalap, comme si une plante annuelle, par conséquent à racine très maigre, pouvoit donner les énormes morceaux qu'offre celle du Jalap.

Bergius nahm ebenfalls an, dafs die Jalappe von einer Mirabilis komme, und er stellte deshalb mit mehreren Arten dieser Gattung Versuche an. Da die Wurzeln der *Mirabilis dichotoma* die stärkste Purgirkraft äufserten, so hielt er diese für die wahre Mutterpflanze der Jalappe, worin ihm auch die Pharmacopoea lusitanica und mehrere andere pharmakologische Schriftsteller folgten.

Radix Mechoacannae spuriae.

Schon frühzeitig kommt die Klage vor, es werde die wahre Mechoacanna öfters mit Bryonia verfälscht, wie dies schon Zorn und andere alte Pharmakologen erwähnen; auch wird diese Sache beinahe in allen neueren Lehrbüchern der pharmaceutischen Waarenkunde wiederholt. Indessen dürften doch kaum die Wurzeln der Bryonia alba und dioica in Amerika zur Verfälschung benutzt werden, da beide Pflanzen dort nicht einheimisch sind, ja weder in Mexiko noch in Brasilien scheint überhaupt irgend eine Species von Bryonia wild vorzukommen. Hat man daher wirklich Zaunrüben-Wurzel unter der Mechoacanna gefunden, so sind sie wohl erst in Europa von betrügerischen Händen darunter gemischt worden. —

Es gibt aber noch andere in Amerika einheimische Pflanzen, deren Wurzeln allerdings der Bryonia ähnlich sind, und daher gar wohl zu jenem eben nicht löblichen Zwecke dienen

könnten, dahin gehört die *Phytolacca decandra L.*, an welche man um so eher denken wird, da sie auch *Mechoacanna canadensis* heifst. *) Die Pflanze wächst eigentlich in Virginien wild, wie die verwandte und ähnliche *Phytolacca octandra* in Mexiko. Erstere kommt auch in unsern Gärten nicht selten vor; sie hat eine ungemein grofse, dicke, starke Wurzel, die in ihrem ganzen äussern Ansehen und Umfang die gröfseste Aehnlichkeit mit der allbekannten Bryonia hat; ich habe eine Portion davon zerschnitten und getrocknet, was denn nun noch die Ueberzeugung gewährte, dafs die Wurzel der Phytolacca selbst in getrocknetem Zustande mit der Radix Bryoniae, wie sie in unsern Apotheken vorkommt, eine auffallende Aehnlichkeit besitzt, und daher gar wohl für diese gehalten werden konnte. Dazu kommt nun noch, dafs der Wurzel der Phytolacca von den Schriftstellern theils eine Brechen erregende, theils eine purgirende Kraft zugeschrieben wird. **)

Radix Mechoacannae albae.

Schon Jacob von Brunn, der sein Lehrbuch der Pharmakologie zu Basel im Jahre 1630 herausgab, gedenkt einer ganz weifsen Mechoacanna, die als unbrauchbar verworfen werden müsse; er sagt wörtlich ***): Vulgaris Mechoaca deligenda albicans ac recens: improbatur quae *valde candida,* aut nigra, aut cariosa: adulteratur radicibus Bryoniae in taleolas dissectis et resiccatis ad formam Mechoacae: dolus deprehenditur teneritudine Mechoacae cum Bryonia habeat substantiam longe rudiorem u. s. w.

Diese ganz weifse Mechoacanna scheint später sehr verbreitet worden zu seyn, denn Geiger, Martius und Kunze

---

*) Dictionnaire des Drogues III. p. 441.

**) Mérat et Lens Vol. 5. p. 299. Nees v. E. Handbuch der medicin. Botanik S. 471.

***) Systemae Mater. medic. p. 55.

beschrieben nur diese: sie gleicht der Wurzel eines Arum, und zum Theil der der Iris florentina so täuschend, dafs man sie gar wohl für letztere halten könnte, wenn der Violengeruch nicht ganz mangelte. Ueber ihren Ursprung dürfte sich kaum etwas mehr als das sagen lassen, was bereits Herr Professor Nees v. Esenbeck darüber mittheilte, und worauf ich daher verweisen mufs. *)

Aus dem Mitgetheilten liefsen sich nun folgende Sätze zu näherer Prüfung aufstellen.

1. Die brasilische Mechoacanna kommt von Convolvulus Iticucu Gmelin.
2. Die mexikanische Mechoacanna ist öfters nichts mehr als eine geringere Sorte der Wurzeln von Convolvulus Jalapa oder C. Purga Wenderoth.
3. Die Radix Matalistae stammt von Mirabilis Jalapa oder einer verwandten Species dieser Gattung.
4. Die Radix Mechoacannae spuriae Bryoniae similis kommt von Phytolacca decandra und vielleicht auch von der P. octandra.
5. Unter dem Namen Mechoacanna alba befindet sich in den Officinen die Wurzel eines Endogenen, vielleicht die eines Arum oder einer Iris.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir noch einige kurze historische Notizen, die Einführung der Jalappen-Wurzel betreffend, beizufügen, da über diesen Punkt die pharmakologischen Schriftsteller bedeutend abweichen.

Voigtel sagt: Der Jalappa gedenkt schon Dodaens (Dodonaeus?) im Jahre 1552, Monardes im Jahre 1568 und Clusius 1574, obgleich die meisten Schriftsteller der Materia medica ihre Entdeckung erst in das Jahr 1610 oder

*) Buchner Repertorium XLII. p. 91 — 110.

1640 setzen *). Damit stimmt auch Bischoff in Bonn überein, der ebenfalls das Jahr 1552 als das der Einführung in Europa bezeichnet **). Die Herren Mérat und Lens sagen, die Jalappe sey 1609 nach England gekommen, und Murray bestimmt dieses auf das Jahr 1610. Das Genaueste, was wir darüber haben, ist die Nachricht des Caspar Bauhin, der die neue Drogue ***) unter dem Namen Bryonia Mechoacanna nigricans beschreibt. Er sagt in dem gedachten Buche, dessen Vorrede mit dem Jahre 1620 bezeichnet ist: die Wurzel sey unter dem Namen Chelapa oder Celapa vor 11 Jahren eingeführt worden; womit also die Angabe der Herren Mérat und Lens genau übereinstimmt. Jene früheren Berichte von Dodonaeus, Monardes und Clusius scheinen auf einem Irrthum zu beruhen, und müssen vielleicht auf die Mirabilis bezogen werden, von der man, wie bereits erinnert, sonst die Jalappa der Officinen abzuleiten pflegte; wenigstens erinnere ich mich nicht, in den Schrifren der gedachten alten Botaniker eine Nachricht von dem Convolvulus Jalappa gelesen zu haben.

Jakob von Brunn nennt die Jalappenwurzel *Mechoaca nigra*, und bemerkt, sie habe den Namen Jalapium oder Gelapa von den Marseillern erhalten, und zwar nach dem Geburtsorte (a loco natali) des Gewächses.

In Deutschland ist die Jalappe besonders durch die Empfehlung der Leipziger medicinischen Fakultät in Aufnahme gekommen, und im Jahre 1634 war bereits die Resina Jalappae allgemein bekannt ****).

Ueber die Mechoacanna schrieb bereits G. Everaets in Antwerpen im Jahre 1583 eine eigene Abhandlung; allein über die Jalappe findet sich erst von dem Jahre 1658 eine eigene Dissertation vor, die J. Faulisius in Palermo schrieb.

---

*) Vollständiges System der Arzneimittellehre Vol. I. p. 117.

**) Die Lehre von den chemischen Heilmitteln Bd. 1. S. 76.

***) Prodromus theatri botanici p. 135.

****) Spielmann Mat. med. p. 643.

Digitized by Google

Bemerkungen über die officinellen Pimpinell-Wurzeln.

Von Demselben.

Die weifse Pimpinellwurzel, und die Pflanze, von der sie gewonnen wird, ist so bekannt, dafs es kaum nöthig scheint, darüber ein Wort vor dem medicinischen und pharmaceutischen Publikum zu verlieren: die schwarze Pimpinellwurzel dagegen gehört zu den vergessenen Dingen; dennoch wage ich es, darüber einige Notizen mitzutheilen, da historische Forschungen mich in Hinsicht der ersteren eines anderen belehrten, und über die zweite, die wohl auch wieder in die Reihe der gebräuchlichen Droguen treten könnte, so auffallend verschiedene Meinungen verbreitet sind.

§. 1.

Historische Notizen über die weifse Pimpinellwurzel.

Die Anwendung der Pimpinellwurzeln als Heilmittel wurde zuerst in Deutschland durch die Aerzte des sechszehnten Jahrhunderts eingeführt, denn es ist höchst zweifelhaft, ob in der Vorzeit Griechen und Römer die medicinischen Tugenden dieser Dolden kannten oder benutzten.

Anfangs hatte man nur eine officinelle Species, und die Unterscheidung in Pimpinella alba et nigra gehört einer späteren Zeit an; wohl aber unterschied man schon frühzeitig eine gröfsere und kleinere Pimpinell (Pimpinella major et minor), von denen nur die erste vorzugsweise zum medicinischen Gebrauche genommen wurde, daher, wenn man Pimpinelle ohne Beiwort nannte, nur diese darunter zu verstehen war; aber auch Arten von Poterium und Sanguisorba hiefsen Pimpinellen; letztere hiefsen darum bei den alten Pharmakologen Pimpinella Sanguisorba, die Dolden-Pimpinellen aber Pimpinella Saxifraga, weil man ihnen eine specifische Heilkraft bei Steinbeschwerden zuschrieb.

Die wahre und ursprünglich officinelle Dolden-Pimpinelle ist *Pimpinella magna L.*; denn nur sie liefs Mathiolus, dessen Einfluſs auf die Materia medica aufserordentlich grofs war, in seinen Commentarien des Dioscorides abbilden, und zwar ist diese Abbildung in der venetianischen Ausgabe mit grofsen Figuren, so deutlich und schön, dafs man sie gar manchen neueren mit Recht vorziehen kann. Die älteren Lehrbücher der Pharmakologie bis zu Linné's Zeiten herab folgten ihm in dieser Hinsicht, wie ganz billig war, und man vergleiche in dieser Hinsicht die pharmakologischen Werke von Zorn, Herrmann, Dale, Cartheuser u. s. w., welche sich einstimmig auf den Pinax des Caspar Bauhin beziehen, und dessen *Pimpinella Saxifraga major umbella candida* als officinelle Pflanze anführen und ihre Heilkräfte erörtern.

Warum Linné später die kleinere Dolde, oder seine *Pimpinella Saxifraga*, für die in den Officinen zu haltende erklärte, ist schwer zu sagen, ja es mufs dies um so mehr auffallen, da die grofse Pimpinellwurzel von der kleinen kaum durch stärkeren Geruch, schärferen Geschmack, oder irgend eine andere empfehlenswerthe Eigenschaft übertroffen wird.

§. 2.

Historische Notizen über die schwarze Pimpinellwurzel.

Weit später, als die eben berührte Schirmpflanze, wurde eine andere verwandte in Gebrauch gezogen, die, weil ihre Wurzel aufsen schwarz ist, den Namen *Pimpinella nigra* erhielt, um sie so von der vorigen zu unterscheiden, welche, weil ihre Wurzel aufserhalb eine weifse Farbe hat, *Pimpinella alba* genannt wurde.

Ueber die botanische Bestimmung der schwarzen Pimpinell herrschen aber bis auf die gegenwärtige Stunde gar verschiedene Ansichten, die vielleicht nur davon herrühren, weil diese Form in Deutschland viel seltener ist, als die weifse Pimpinell, und an manchen Orten gar nicht vorzukommen scheint, nämlich:

Digitized by Google

1) Einige halten sie für eine besondere Species.
2) Andere erklären sie für eine Varietät der Pimpinella Saxifraga.
3) Noch Andere für eine Varietät der Pimpinella magna.
4) Wieder Andere schreiben diese Pimpinella nigra sowohl der P. Saxifraga wie P. magna als Abart zu.
5) Am auffallendsten aber ist, dafs an ihrer ganzen Existenz gezweifelt wird, und zwar von einigen sehr berühmten Botanikern und Pharmakognosten.

Ein sehr charakteristisches Merkmal dieser Pimpinella nigra ist es nämlich, dafs sie einen blauen Saft in der Wurzel enthält; deshalb bemerken

a) Martius (Pharmakognosie p. 58), Pimpinella nigra Willd., eine Abart der P. Saxifraga, soll in der Wurzel einen blauen Milchsaft (etwa ätherisches Oel?) enthalten, was sich jedoch nicht bestätigt.

b) Nees von Esenbeck (Handbuch der medic. pharmaceut. Botanik 3r Theil p. 16): Die Wurzel der P. Saxifraga nigra soll einen blauen Milchsaft enthalten, was wir aber nie finden konnten.

c) Hofrath Koch in Erlangen (Botan. Zeitung No. 8. 1833) Derselbe rechnet zu den Dingen, die sich in den deutschen Floren, aber nirgends in der Natur finden, die Radix coeruleo-lactescens der Pimpinella nigra. Um sie zu beobachten, hat gedachter Herr Hofrath K. seit 30 Jahren hunderte ausgerupft und überall wenig Saft in der Wurzel dieser Pimpinell, den Saft selbst aber stets farblos gefunden, weshalb ihm scheint, es beruhe die Angabe von einem blauen Safte auf einem Irrthume.

§. 3.

Zeugnisse für das Daseyn einer Pimpinell mit blauem Milchsaft.

Da, wie aus den eben mitgetheilten Angaben erhellt, so berühmte und geschätzte Männer an der Existenz der wahren Pimpinella nigra zweifeln, so lohnt es sich schon der Mühe,

Digitized by Google

die entgegenstehenden Zeugnisse älterer und neuerer Botaniker und Pharmakologen zusammenzustellen. Das älteste, was ich darüber finden konnte, stammt von

Walter Ryff, der in seinen Commentarien des Dioscorides, welche 1543 in Marburg herauskamen, die in Rede stehende Pflanze folgendermafsen bezeichnet:

Caucalis herbae radix, foris nigra intus alba est, cum rumpitur coeruleum succum resudans.

Valerius Cordus, ein Zeitgenosse des Vorigen, beschreibt sie unter dem Namen Daucus cyanopus so deutlich und schön, dafs man sie unmöglich verkennen kann; indem er sie mit der gemeinen Pimpinell vergleicht, macht er darauf aufmerksam, dafs sie kleiner und behaart sey, eine aufsen schwarze, innen weifse Wurzel habe, aus der, wenn sie zerschnitten wird, ein blauer Saft ausfliefst. Er fand sie an trocknen, zumal sandigen Orten, und zwar in Menge um Wittenberg.

Zorn (Botanologia medica p. 516.) beschreibt zuerst die Pimpinella magna, und setzt dann hinzu: »Es wächst aber »bei uns an vielen Orten eine andere Gattung, so dieser fast »gleich, und zwar häufig um Fürstenwalde und Frankfurt an »der Oder, wie auch Freienwalde, dessen Wurzeln viel klei»ner, auswendig schwärzlich, inwendig aber weifslicht, star»ken Geruches und voller bläulichten Saftes sind: wird ab »incolis von wegen der auswendigen schwarzen Haut und »dunkelgrünen Blätter, Schwartze Bibenell, Bibenella nigra, »Sav-Bibenellen genannt. Wenn man über die Wurzeln, »frisch oder ein wenig gedörrt und klein geschnitten, einen »guten Spiritum Vini giefst, so färbet sich derselbe mit einer »gelben Farb, destillirt man ihn ferner stark über den Helm, »so gehet ein gar hochblauer Liquor herüber, welcher mit »Nutzen wider den Stein gebraucht wird. Vide quoque Joh. »Sigism. Elsholz. Destill. curios. C. 13.«

Löseke (Materia medica 5te Aufl. p. 234.) Die schwarze Bibernell, Pimpinella nigra, auch sonst coerulea Elsholzii

Digitized by Google

genannt, weil sie den Spiritum Vini blau färbet *), auch wenn man Wasser darüber abzieht, ein blaues Wasser und ein blaues Oel gibt, wächst sonderlich häufig in der Mark, auch bei Zwickau in Sachsen, und scheint nur eine Spielart, aber eine beständige Spielart von jener (P. magna) zu seyn. — Im Märkischen, setzt er später hinzu, mache man das sogenannte Blauwasser (Spir. Pimpinellae caeruleae) davon.

Man sehe auch Böhmer technische Geschichte der Pflanzen II, p. 89. Bernhardi in Heckers Arzneimittellehre Bd. II, p. 24.

Es dürfte für unnöthig erachtet werden, noch mehrere Zeugnisse zu häufen, da die angeführten wohl vollkommen zureichend sind, darzuthun, dafs es wirklich eine Pimpinella nigra gibt, deren Wurzel einen blauen Saft enthält, zumal da ohnedem unten noch einige Botaniker, die diese Sache beobachteten, angeführt werden müssen.

Schwieriger ist es, die Ansichten über die Stellung dieser Pflanze im Systeme zu vereinigen, und ohne darüber absprechen zu wollen, begnüge ich mich, die deshalb vorkommenden Meinungen näher anzudeuten.

§. 4.

Die schwarze Bibernell als Abart der Pimpinella Saxifraga und P. magna.

Dieser Ansicht war der verstorbene Graumüller zugethan; er führt in seiner Flora Jenensis p. 89. eine Pimpinella nigra als besondere Art auf, die er an Zäunen und bergigen Wäldern im Rauenthale fand, und auch den blauen Saft erwähnt. Die Radices Pimpinellae nigrae der Officinen schreibt er aber der Pimpinella magna zu, und sagt ausdrücklich, dafs auch sie einen blauen Saft enthalte. In seinem Handbuche der pharmaceutisch-medicinischen Botanik (Bd. I. p. 482.) berichtet derselbe ferner von der Pimpinella Saxifraga: die Wurzel

*) Löseke bezieht sich auf Harnisch Meditationes de Pimpinella nigra Lips. 1758. 8. eine Schrift, die ich nicht gesehen habe.

Digitized by Google

gebe dem damit abgezogenen Branntwein eine schöne blaue Farbe, wozu sie in verschiedenen Gegenden benutzt werde; damit kann aber nur die blaue Varietät gemeint seyn, denn die gemeine weifse Pimpinell besitzt jenen blau tingirenden Stoff keineswegs.

§. 5.

Die schwarze Bibernell als Varietät der alleinigen Pimpinella magna.

Schon Löseke scheint, wie aus den obigen Angaben erhellt, dieser Meinung gewesen zu seyn; bestimmt aber äussert diese Ansicht der schwedische Arzt und Pharmakologe Bergius in seiner Materia medica p. 231, wo die Pflanze folgendermafsen charakterisirt ist:

Pimpinella magna Linn. Mantiss. II. p. 219.

β Tragoselinum majus umbella candida, radice succum coeruleum fundente. De Bergen Francofurt. p. 180.

Daucus cyanopus. Cord. Hist. p. 155.

Saxifraga Pimpinella germanica major Clus. Hist. II. p. 197. (aber unrichtig!)

Pharm. Pimpinellae nigrae radix.

Locus. Marchia. Colitur ad Francofurtum.

Forma. Radix cylindrica, crassitie digiti, palmaris, apice ramosa, extus fusco-nigra; parenchymate recentis coeruleo, succum coeruleum fundente.

Propr. Odor rec. gratus. Sapor dulcescens mite aromaticus. u. s. w.

Fast auf dieselbe Art äufsert sich auch der berühmte Murray (Apparat. Medicam. I. p. 296.); auch theilt er fast ganz dieselben Nachrichten mit, welche man bei Bergius findet. Ihm folgte unter andern nach Voigtel (Arzneimittellehre III. p. 188.), der übrigens nichts Neues oder Eigenes beibringt.

Digitized by Google

§. 6.

Die schwarze Bibernell als Varietät der Pimpinella Saxifraga.

Diese Ansicht theilen die meisten der neueren Botaniker, welche die Pflanze zu beobachten Gelegenheit hatten; ich begnüge mich, nur einige der bekanntesten anzuführen:

Hayne (Getreue Darstellung Bd. 7. Nr. 20.) nennt sie Pimpinella Saxifraga β *nigra:* plerumque pubescens, radice nigrescente coeruleo-lactescente, foliis radicalibus simpliciter pinnatis. Er sagt ausdrücklich: die P. Saxifraga ändert durch Standort und Boden sehr ab; so dafs sie bald kahl, bald mehr oder weniger weichhaarig erscheint, bald mit weifslicher, bald mit mehr oder weniger ins Schwarze fallender Wurzel vorkommt, die man theils ohne, theils mit blauem Milchsaft findet u. s. w. Ferner bemerkt er: »Von der Pimpinella magna sol»len die Radices Pimpinellae nigrae gesammelt werden, von »denen man meint, dafs sie blaumilchend seyen. Ich habe »noch nie die Wurzel der P. magna aufserhalb schwärzlich »und innerhalb blaumilchend gefunden, und glaube daher, »dafs man jene Wurzeln stets von der Pimpinella Saxifraga »β nigra gesammelt habe, deren Wurzel meist so vorkommt »und dann auch durch die Destillation mit Wasser ein blaues »ätherisches Oel gibt u. s. w.

Genau diese Ansicht theilt auch v. Schlechtendal in der Flora Berolinensis; er sagt (p. 163.) von der P. Saxifraga: radix nunc nigricans coeruleo-lactescens, nunc nigricans, atque albescens, albido-lactescens; die weifse Varietät soll in besserem Boden wachsen als die schwarze.

Wahlenberg bringt die blaumilchende Pimpinell in der Flora Suecica (T. I. p. 185.) ebenfalls als Varietät zu P. Saxifraga L.

Das neueste Zeugnifs lieferte Herr J. N. Buek in Frankfurt a. d. O. (Botan. Zeitung 1833. No. 34.) Er fand die Pimpinella nigra, wie schon die alten Botaniker angaben, häufig um seinen Wohnort, und zwar erinnert er, dafs sie dort gemeiner sey als die P. Saxifraga radice alba, welche noch über-

Digitized by Google

dem beinahe vier Wochen früher blüht, als die schwarze; übrigens läfst er es unausgemacht, ob sie Varietät oder Art sey, verspricht aber dies durch Cultur ausmitteln zu wollen, was in der That sehr wünschenswerth wäre.

§. 7.

Die schwarze Pimpinell, eine eigne Art.

Für solche ist sie von Willdenow anerkannt worden, und mehrere Schriftsteller folgten ihm, unter andern die Verfasser der Flora der Wetterau (Bd. I. p. 395.), nach denen sie an Zäunen und an dürren sandigen Orten um Giefsen wächst; sie vergessen nicht des blauen Saftes zu gedenken, mittelst welches man Liqueurs schön blau färben könne.

Baumgarten gedenkt ihrer in der Flora Lipsiensis unter dem Namen *Pimpinella minor*.

Herr Apotheker Bley in Bernburg, der eine sehr vollständige chemische Analyse *) der schwarzen Pimpinellwurzel lieferte (Trommsdorff Journal Bd. 13. St. 2. p. 37—88.), gab auch zugleich die genauesten Nachrichten von der Pflanze selbst; er bemerkt unter andern, dafs ihre Blümchen klein, weifs und röthlich seyen; wird die frische Wurzel zerschnitten, so läuft ein blauer Milchsaft aus, und man kann auf der Schnittfläche von aufsen nach innen drei Schichten unterscheiden, eine schwärzliche Rinde, eine weifse markige Substanz, an welche sich ein schmaler Ring etwas festerer Masse von blauer Farbe schliefst, während dem den Mittelpunkt eine gelbliche holzige Substanz ausfüllt. Die frische Wurzel riecht stark, eigenthümlich, und hat einen brennend scharfen Geschmack. Das in ihr enthaltene Oel ist schön hellblau wie Ol. Chamomillae, und heller; auch ändert sich die Farbe selbst in gutverwahrten kleinen Gläsern, die vor dem Einflusse des Lichts geschützt sind, schon nach einigen Wochen in eine

*) Nach Neumann erhält man aus zwei Unzen ungefähr fünf Drachmen wäfsriges und drei Drachmen geistiges Extract.

Digitized by Google

grüne um; es schmeckt brennend scharf, kratzend, der Senega ähnlich.

Noch fand Herr Bley folgende Umstände bemerkenswerth: die Wurzel der schwarzen Pimpinell ist gröfser, dicker, mehr holzig als die weifse; die erste enthält weit reichlicher ein blaues ätherisches Oel, während sich in der weifsen nur wenig gelbliches aber weit flüchtigeres vorfindet, dagegen besitzt die weifse eine weit gröfsere Menge Benzoesäure als die schwarze; diese ihrerseits ist nun wieder mehr mit harzigen Theilen versehen, zu denen noch Gerbstoff und Schwefel kommt; im übrigen haben beide Wurzeln eine grofse Aehnlichkeit.

§. 8.

Schlufsfolgerungen.

Aus den hier mitgetheilten Thatsachen lassen sich nunmehr folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Radix Pimpinellae albae der Officinen wurde ursprünglich von Pimpinella magna L. eingesammelt.
2) Erst späterhin, und zumal durch Linné's Angaben, ist dessen P. Saxifraga eingeführt worden.
3) Die Pimpinella nigra der Officinen besitzt als charakteristisches Merkmal eine Wurzel mit blauem Milchsafte.
4) Diese blaumilchige Pimpinell scheint eine Varietät der P. Saxifraga zu seyn, die ihr Daseyn der trocknen zumal sandigen Beschaffenheit des Bodens verdankt.
5) Da die Heilkräfte der Pimpinellen vorzugsweise in dem ätherischen Oele und den harzigen Theilen liegen, an beiden aber die schwarze Pimpinell reicher ist als die weifse, so geht daraus hervor, dafs man die kräftigere Arzneipflanze der Vergessenheit übergeben, die weniger wirksame aber beibehalten hat.

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.
Geräthschaften.

Beobachtungen über Verbrennungen in einer Aeolipilflamme, über ein neues bequemes Aetherblasrohr, und höchst kleine mikrochemische Oefen, zum Schmelzen und Kupelliren von Metallen u. s. w.;

vom

Professor *S. Stratingh* in Gröningen.

(Auszug aus Meylink's Schei-Artsenymengen natuurkund. Bibliothek XV. 61.)

(Hierzu die Tafel.)

Bei meinen Vorlesungen bemühe ich mich stets, alle Versuche im Kleinen so anzustellen, dafs sie von jedem Zuhörer wahrgenommen werden können. Bei diesen Versuchen machte ich auch häufigen Gebrauch von dem Weingeistäolipil, der besonders zum Erhitzen, Biegen und Zuschmelzen von Glasröhren sehr brauchbar ist. Ich fand bei Gelegenheit, dafs in der Flamme dieses Apparates Pulver von brennbaren Stoffen, besonders einige Metalle, höchst ausgezeichnete Verbrennungen gaben. Sowohl die Anstellung dieser Art Versuche, als auch den Apparat selbst, suchte ich möglichst zu vervollkommnen.

A. Schöne Verbrennungen von brennbaren Stoffen und Metallen in einer Aeolipilflamme.

1. Beschreibung von einem doppelten Aeolipil mit zwei Weingeistflammen.

Dieser Aeolipil Fig. 1. ist von Messing gearbeitet. Er besteht aus einem runden Weingeistbehälter oder einer

Digitized by

gröfseren Weingeistlampe *a*, die 120 bis 130 Wigtjes Weingeist fassen kann. Die Mündung *b* nimmt den Docht auf. Nach einigem Abstand auf beiden Seiten steht sie durch die vierseitigen Kanäle *c c'* mit den kleinern Cylindern *d d'* in Verbindung, die als Weingeistlampen dienen, und bei *e e'* mit Dochten versehen sind. Diese drei Weingeistlampen haben jede eine Röhre für den Docht *f f' f''*, und einen Deckel, der sie genau verschliefst, wenn sie nicht gebraucht werden, *g g' g''*. Oberhalb des Weingeistkanals ist ein breites Stück Kupfer angebracht, *h h'*, zur festeren Verbindung der Theile, welches zugleich dazu dienen kann, die Röhren und Deckel aufzunehmen.

Der oberste Behälter *i* kann ohngefähr 180 bis 200 Wigtjes Weingeist fassen, welcher durch die Oeffnung *k*, deren Schlufs zugleich eine Sicherheitsklappe darstellt, eingegossen wird. Diese Klappe ist durch eine Schraube mit dem Behälter verbunden, und hat innen einen kupfernen, eingeschliffenen, die oberste Oeffnung genau schliefsenden Stöpsel *l m* mit der Spiralfeder *n*, die durch das oberste, mit einer Oeffnung und Schraube versehene, Ende *o* mehr oder minder stark angedrückt werden kann, und alsdann eine Sicherheitsklappe darstellt. An den Behälter *i* sind ferner die beiden gebogenen Röhren *p p'* angebracht, die in die Mündungen *q q'* eingeschliffen sind, und durch Schrauben dergestalt befestigt, dafs sie eine verschiedenseitliche Richtung erhalten können. Die Enden dieser Röhren haben umgebogene Mündungen, worauf verschiedene aufgeschliffene Stücke mit engen Oeffnungen *r r' r'' r'''*, so wie auch Deckel passen.

Der oberste Behälter ist mit dem untern durch den Schraubendrath *s s* verbunden, der bei *a* und *i* durch die Mutterschrauben *t* und *u* geht, und mittelst des Knopfs *v* kann der Behälter *i* schnell auf- und niedergelassen werden,

Digitized by Google

um ihn der Weingeistflamme von *a* zu nähern oder ihn davon zu entfernen.

Der Schraubendrath *w* ist mit einem platten Stück Kupfer versehen, und dient um die Flamme der Weingeistlampe nach Erfordernifs zu mäfsigen oder schnell ganz verlöschen zu können.

Beim Gebrauch wird der Behälter *a* mit einigen Unzen Weingeist versehen, dann werden die Dochte in den verbundenen drei Lampen eingesteckt, der Behälter *i* wird durch die Oeffnung mit Weingeist gefüllt, und diese darauf mit der Sicherheitsklappe verschlossen und deren oberste Schraube *o* mäfsig angedrückt.

Nach Bedarf werden beide Röhren *p p'* mit engeren oder weiteren Mundstücken versehen, oder auf die eine mit einem Deckel fest verschlossen. Der Weingeist in *i* fängt bald an zu kochen, und wenn aus den Mündungen der Röhren *r r'* die Weingeistdämpfe ausströmen, so entwickeln sich die beiden kräftigen, grofsen, 20 Zoll langen Weingeistflammen.

Dieser kräftige und durch seine Einrichtungen leicht zu regelnde, zum Biegen und Erhitzen von Glasröhren, und Stoffe in solchen zu glühen, zum Erhitzen und Schmelzen von Substanzen auf Holzkohle und vielen andern pyrochemischen Experimenten zweckmäfsige Apparat verdient unter den selbstthätigen Blaslampen mit den ersten Rang.

2. Verbrennen von brennbaren Stoffen in der Aeolipilflamme.

Das Einstreuen der brennbaren Stoffe und Metallpulver in die Flamme kann man zwar mit der Hand vornehmen, aber auch vorzüglich gut mit kleinen Blechsieben, die man in gehörigen Abständen 1 ½ — 2 Fufs hoch über die Flamme hält und mäfsig schüttelt, um ein geregeltes Ausstreuen des Pulvers zu bewirken. Diese Sieben sind rund *t*, viereckig oder

Digitized by Google

lang *a a*, um über die ganze Flamme zu reichen. Einige Pulver kann man auch durch gläserne oder blecherne Röhren in die Flamme blasen.

a) *Holzkohlenpulver* gab beim Einstreuen einen sehr schönen rothgelben feinen Feuerregen, und die gröberen Theilchen dazwischen gröfsere Funken.

b) *Weizenmehl* gab eine matte Verbrennung; zu Kohle geröstet aber brachte es eine schöne Wirkung hervor. *Zucker* gab auf diese Weise beinahe keine Zeichen von Verbrennung.

c) *Harzpulver* zeigte einen ausgebreiteten schönen Strom langer weifsgelber Funken, und dann eine fufshoch in die Luft sich verbreitende rothgelbe, an den Rändern dunklere Flamme durch die Entzündung der über der Lampe schwebenden Harztheilchen. Besonders schön war dieses bei *Bernstein*pulver und bei Pulver von *Benzoe* und *Storax*, die mit etwas Bärlappsaamen gemengt waren.

d) *Bärlappsaamen* gab durch Einstreuen eine ausnehmend schöne, frei in glühenden Wolken sich erhebende und von einem eigenthümlichen Geräusch begleitete Flamme. Wurde das Pulver mittelst einer Röhre durch die Flamme geblasen, so entstand eine Elle lange Flamme, die durch ihr starkes Geräusch den Zuschauern für einen Augenblick einen kleinen Schreck einjägt.

e) Ausnehmend schön ist die Verbrennung von Kampherpulver mit grofsen weifsgelben Funken und hoher rein weifser Flamme. Mit 2 — 3 Theilen Lycopodium vermengt, ist die Brennbarkeit aufserordentlich grofs. Auch in denselben Verhältnissen mit Mehl oder Kohlenpulver vermengt, gibt der Kampher sehr schöne Erscheinungen. Setzt man dann noch *salpetersaures Kupfer* hinzu, so erhält man eine schöne grünlichgelbe, hellgrüne Funken sprühende Flamme, und durch Zusatz von *salpetersaurem Strontian* eine schöne purpurrothe

Digitized by Google

und gelbe Flamme, mit weifsen feurigen und purpurrothen Funken.

f) *Chlorsaures Kali* mit etwas Kohle und Schwefel oder etwas Kampher gemengt, gab eine schöne knisternde, funkensprühende, mit weifsen leuchtenden Punkten durchmengte Flamme.

g) Besonders schön was das Einstreuen von Schwefel als Pulver oder in Körnchen. Es erschienen aufserordentlich schöne azurblaue dunklere Funken, die als ein Regen durch die ausgebreitete Flamme fielen, und grofse Flammen als hellere leuchtende blaue Wolken mit goldgelbem Rande umsäumt. — Auch Gemenge von Schwefel und Kampher zeigten schöne Erscheinungen. Man sah in der Flamme lichtgelbe Funken und blaue Kügelchen sich verbreiten, und lange weifse Fäden niederfallen. Wegen der lästigen schwefligtsauren Dämpfe, die bei diesen Versuchen entstehen, mufs man sie unter einem gut ziehenden Schornstein vornehmen.

h) Schwefelspiefsglanz gibt eine schöne weifse Flamme, mit einem eigenthümlichen lichtgelben Rande.

3. Verbrennen von Metallpulver in der Aeolipilflamme.

a) *Eisen-* oder *Stahlfeile* zeigen ein schönes Feuerwerk von hellen rothgelben, dendritischen und strahlensprühenden Funken. *Eisenoxydul* gibt eine dunkelrothere Flamme mit einzelnen helleren Eisenfunken.

b) *Kupferfeile* verbrannte weniger lebhaft als Eisen; es entstand eine grüngelbe Flamme mit einzelnen feurigen Funken. Durch Zumischung von Eisen zeigten sich in der starken grünen Flamme hellere Eisenfunken. Durch Einstreuen von *Grünspan* erhielt man eine schöne rothblaue, mit einem Zoll breiten helleren grünen Rande versehene Flamme.

c) *Messingfeile* zeigte eine mehr hellgrüne Flamme.

d) *Zinkfeile* lieferte eine ausnehmend schöne und lebendige

Digitized by Google

Verbrennung, eine blaurothe Flamme mit weifsen Streifen und rothgelben Funken. *Zinkoxyd* theilte der Flamme eine einfache weifse Farbe mit.

e) *Zinnfeile* zeigte einen beständigen Feuerregen von kleinen runden rothgelben Kügelchen, von einer weifsen Flamme begleitet. Durch Zinnoxyd entstanden viele kleine weifse Funken.

f) *Antimonfeile* übertraf ebenfalls unsere Erwartung durch die schöne weifse Farbe der Flammenspitzen, und den Feuerstrom von kleinen runden Funken, die auf den Tisch fielen und noch fortzubrennen schienen.

g) *Arsenik* zeigte eine schöne blaue Flamme, von einem dichten weifsen Dampf begleitet.

Einige andere Stoffe entsprachen nicht so sehr unsern Erwartungen. Z. B. *Phosphor* mit kohlehaltigen Stoffen gemengt; *Knallsilber* mit brennbaren Stoffen gemengt zeigte eine schwache knisternde Verpuffung; *flufssaurer Kalk* gab wegen des stärkeren Lichtes der Weingeistflamme sein phosphorescirendes Licht nicht zu erkennen.

4. Anstellung dieser Versuche mit einer zuvor gefärbten Aeolipilflamme.

Die angeführten und ihnen analogen Versuche kann man aufs Neue auf eine in die Augen fallende Weise verändern, wenn man die Aeolipilflamme, durch welche der Weingeistdampf strömt, zuvor färbt. Leitet man denselben z. B. durch eine Oel- oder Wachsflamme, so erhält man eine glänzend weifse kräftige Flamme; durch eine Flamme von Spiritus mit salzsaurer Eisenauflösung entsteht eine rothgelbe, mit helleren Funken gemengte; mit salzsaurem Kalk eine mehr gelbe, mit salpetersaurem Kupfer oder Boraxsäure eine schöne grüne, mit salpetersaurem Strontian eine schöne purpurrothe Flamme.

Digitized by Google

5. Horizontaler Feuerstrom.

Obgleich das Einstreuen von Pulvern in die Flamme durch Siebe die Verbrennung sehr schön darstellt, so kam ich doch auf den Gedanken, statt des Einstreuens zu versuchen auf eine bequemere Weise einen beständigen Strom in verschiedenen Richtungen durch Einblasen der Pulver zu erhalten.

Auf einem emaillirten Tisch, Fig. 2., der mit einem Doppelblasebalg *a* und Treter *b* versehen, wird das Ende der Windröhre *c* durch die gebogene Röhre *g* mit der Pulvervorrichtung verbunden. Diese besteht aus einem starken Glascylinder *d* (ein Bierglas z. B.), der den eingeschliffenen messingenen Deckel trägt und der kegelförmig in eine offene Röhre ausläuft, die die rechtwinkligt gebogene Spitze *f* aufnimmt. Die Röhre *g* geht fast bis auf den Boden des Glascylinders. Dieser ist mit den gepulverten brennbaren Stoffen gefüllt. Die Aeolipilflamme wird bei *h* in Bereitschaft gehalten, und durch Treten des Blasebalgs kann, wie man leicht einsieht, das Pulver mit hinreichender Kraft in die Flamme getrieben werden.

6. Gerade aufgehender Feuerstrom.

Hierzu dient ebenfalls der in Fig. 2. dargestellte Blastisch mit der Röhre *a* und der Pulverflasche *b*. Der Deckel der letztern läuft Behufs dieser Versuche in eine einfache aufrechte Oeffnung *c* aus. Statt der horizontalen Aeolipilflamme gebraucht man eine gewöhnliche Weingeistflamme, hervorgebracht durch einen hohlen runden Docht *d*.

Die Substanzen, die vorzüglichen Effect hervorbrachten, waren: *Kohlenpulver*, eine Art von Feuerregen; *Bärlappsaamen*, eine sehr ausgebreitete, stark zischende hohe Flamme; *Kampher* mit Mehl und *Bärlappsaamen* mit Zusätzen von *salpetersaurem Kupfer*, *salpetersaurem Strontian*, *Eisen-*, *Zinn-*, *Zink-* und *Antimonfeile*.

Digitized by Google

Durch Einblasen von Sauerstoffgas in die Flamme kann man die Verbrennung, besonders metallartiger Stoffe, noch heftiger und glänzender machen. Auch wenn man die Pulverflasche vergröfsert und statt des kleinen einen gewöhnlichen Schmiedeblasebalg anwendet, kann man einen 2 — 3 Ellen langen Feuerstrom hervorbringen.

7. Rundgehender Feuerstrom.

Ich liefs eine platte Dose *a* Fig. 4. verfertigen von 8—10 Zoll Durchmesser und 3—4 Zoll Tiefe, die an der Vorderseite auf dem runden Rand mit einem Ring kleiner Löcher versehen ist. Die mit den brennbaren Stoffen gefüllte Dose wird mit dem Deckel *c* geschlossen, an welchem sich die auf dem Fufsgestell *f* ruhende Stange *d e* befindet, die schnell umgedreht wird, nachdem die Dose vor die Aeolipilflamme *g* gerichtet worden ist. Aus der Dose wird nun ein nach allen Seiten ausströmender Staubring getrieben, der sich entzündet und ein rundgehendes Feuerwerk liefert. Die Dose mufs von Kupfer seyn und stark gelöthet, um von der Hitze nicht zu sehr zu leiden; auch bedarf der Mechanismus des Drehens noch mancher Verbesserung, um besonders auch schwerere Pulver leicht und regelmäfsig auszustreuen.

B. Beschreibung eines neuen und bequem wirkenden Aether–Blasapparates.

1. Beschreibung des Apparates.

Schon im II. Theil der Schei-, Artsenymeng-en natuurkundige Bibliotheek 1826 habe ich eine kurze Beschreibung dieses seit der Zeit verbesserten Apparates geliefert, der für den Gebrauch mehr Bequemlichkeit haben dürfte und bei den wohlfeilen Preisen des Aethers selbst vortheilhafter als der Weingeist-Aeolipil seyn dürfte.

Der Apparat Fig. 5. besteht aus zwei Haupttheilen,

nämlich aus dem untersten Aetherdampfbehälter *a*, und aus dem obersten Vorratsbehälter *b*. Das erste besteht aus Glas von hinreichender Stärke und kann ohngefähr 600 Wigtjes Flüssigkeit fassen. Es ist oben mit der festschliefsenden, kupfernen, mit einem umstehenden Rande versehenen Einfassung *c c* fest umschlossen, die bei *d* eine Mündung hat, um den Hals der umgekehrten Vorrathsflasche *b* aufzunehmen. Durch diese Einfassung geht ferner die umgebogene Röhre *e*, deren unteres Ende in die Mündung der Windröhre *f* auf dem Blasetisch *g* einpafst, und das andere Ende *h* bis fast auf den Boden des Gefäfses *a* reicht in die darin befindliche Aetherflüssigkeit. Eine andere gebogene Röhre *i* führt aus diesem Gefäfse, an welche andere Röhren mit verschiedenen Oeffnungen aufgeschroben werden können.

Die Vorrathsflasche *b* kann ohngefähr 300 Wigtjes Aether fassen; ihr Hals ist mit einer kupfernen Einfassung *k* versehen und mit einer Klappe nach Art der Argand'schen Lampen, die beim Umkehren der Flasche nach unten getrieben wird; wenn sie aber ganz umgekehrt ist, berührt das Stiftchen der Klappe den Boden von *a*, wodurch die Klappe gehoben wird, und nun aus *b* Aether ausfliefst, so lange bis die Mündung der Vorrathsflasche in diese Flüssigkeit taucht; so wie durch Verdampfen des Aethers die Mündung frei wird, fliefst stets eine neue geringe Quantität nach.

Da nun der durch den Windstrom entwickelte und angezündete Aetherdampf wegen der Stärke des erstern seine Flamme nicht unterhalten kann, so ist auch hier, wie bei der Aeolipilflamme, eine zweite kleine Flamme nöthig, um die Entzündung des ausströmenden Aetherdampfes zu unterhalten, hier die kleine Weingeistlampe *l*, auf dem Statif *m*.

Zur Verstärkung der Kraft der Flamme ist es zweckmäfsig, dem Aether ⅛ — ⅙ Terpentinöl oder Kampher zuzufügen.

Digitized by Google

2. Specielle Anwendung des Aether-Blasapparates.

a. Gewöhnliche horizontale Flamme.

Wenn die mit einigen Unzen Aether gefüllte Flasche *b* in *a* umgekehrt und der ganze Apparat vorgerichtet und durch Treten des Blasebalgs und Anzünden der Lampe in Thätigkeit gesetzt ist, erhält man mit Mündungen an der Röhre *i*, die ½ — 1 Linie Oeffnung haben, eine ¼ — ½ Fuſs lange Flamme, die zum Erhitzen und Glühen und zum Schmelzen und Biegen von Glasröhren sehr geschickt ist, so wie zum Glühen metallischer und anderer Stoffe auf Kohle oder im Platinlöffel. Bei Mündungen, die 4 — 5 Linien haben, kann man Flammen von ¾ — 1 Fuſs Länge und 4 — 5 Zoll Breite erhalten, womit man Glascylinder zuschmelzen und ausziehen kann, die selbst 3 — 4 Zoll im Durchmesser und 3 Linien starkes Glas haben. Man muſs diese Flamme nicht als eine bloſse Aetherflamme betrachten, sondern als eine Aetherdampfflamme, bei der die Verbrennung durch den beigemengten Strom atmosphärischer Luft bedeutend verstärkt wird.

b. Verschiedene Richtungen der Flamme.

Wenn man mit der Röhre *i* die umgebogene Röhre *o* verbindet, so kann man nun auch damit nach unten oder aufwärts gerichtete Flammen hervorbringen. Wenn man die Mündung der Röhre *o* nach unten bringt, kann man fast eine rechtwinkelichte Flamme, unterwärts gerichtet, erhalten, wozu man sich der Weingeistlampe *p* bedient, die einen seitlich ausstehenden Docht hat. Man kann auch die Flamme in die Richtung *q* bringen, und sie dann von oben auf Stoffe wirken lassen, die man oxydiren, rösten oder verkohlen will. Schwefelantimon kann dadurch unter Umrühren entschwefelt, und leicht oxydirbare Metalle, als Blei, Zinn, Wismuth, können dadurch zu Oxyden umgewandelt werden.

Die schief aufgehende Flamme *r* ist sehr geschickt zum

Digitized by Google

Behandeln von Glasröhren, und die gerade aufgehende *s* um kleine Tiegel oder Schälchen von Platin oder Silber zu erhitzen. In diesem Fall kann man die Hitze noch vermehren, wenn man die Tiegel mit einem irdenen oder metallenen Cylinder *t* umgibt, mittelst Anwendung des Statifs *u* und des Ringes *v*.

3. Anwendung eines Luftstroms in dem Aether-Blasapparat durch andere Mittel, als durch einen Blasebalg.

a. Anwendung eines Luftstroms aus einem Gasometer,

Man nahm, nach Fig. 6, ein gewöhnliches Gasometer *a* mit atmosphärischer Luft gefüllt, das durch die Röhre *b* und *c* mit dem Aetherapparat *d* in Verbindung stand. Beim Oeffnen des Hahns kann man aus der Röhre *e*, auf welcher die Mündung *f* befestigt ist, eine anhaltende blaue Gaslichtflamme erhalten. Für sich aber ist diese Flamme nicht stark genug, um dadurch Substanzen stark zu erhitzen oder zu glühen. Man kann aber auch eine condensirte Luft anwenden, und da ein Gemenge von Aetherdampf und Sauerstoffgas nicht so explodirbar ist, als ein solches von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, und beinahe eine gleiche Hitze gibt, so verdient dies eine noch nähere Untersuchung.

b. Darstellung eines intensiven Lichtes, wenn man Kalk der Aetherflamme und einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt.

Wenn man den Gascondensator, Fig. 7. *a*, mit Sauerstoffgas füllt und diese Luft in die Aetherflamme des Aetherapparates leitet, so wird dadurch die Hitze und die Verbrennung natürlich sehr verstärkt. Es ist bekannt, wie grofs das Leuchtvermögen des Kalks ist, wenn er einer heftigen Hitze ausgesetzt ist, und dafs Drummond vorschlug, das mittelst Kalk und einer Flamme von Knallgas entwickelte Licht auf

Digitized by Google

Leuchtthürmen anzuwenden. In den Condensirapparat, Fig. 7. *a*, wird aus einem Gasbehälter Sauerstoffgas eingebracht, so dafs durch eine lange Röhre *b*, die mit einer verengten Mündung *c* versehen ist, das Sauerstoffgas durch das Oeffnen des Hahns in die Aetherflamme gebracht werden kann. Ein Stück Kalk *d*, innen eingebohrt, wird mittelst des Statifs *e* in der Aetherflamme erst zum Glühen gebracht, läfst man nun einen Strom Sauerstoffgas zutreten, so glühet es bald mit einem Lichte, wie eine kleine Sonne.

C. Mikrochemische Oefen.

1. Kleine Oefen mit Weingeist- oder Aetherflamme.

a. Kleiner Ringofen.

Aus dem Hornschen Apparat (Laborat. Taf. I. Fig. 16.), den man Gasometer-Aeolipil nennen könnte, sieht man, dafs zwei sich entgegen mündende Weingeistflammen, ohne eine besondere zweite Flamme, sich unterhalten. Ich richtete daher die Röhre *a* Fig. 8. ein an den Aetherapparat Fig. 5. *c*, ich fand aber nicht die gewünschte Wirkung, weil die Flammen durch geringfügige Umstände verlöschten, und wegen der Nähe der Enden dieser Röhren die der Flamme ausgesetzten Stoffe schlecht zu handhaben waren.

Ich richtete daher den Ring *b* ein; dieser wurde an die Röhre *i* des Apparats Fig. 5. angebracht. Die Röhre *b* krümmt sich in einen Kreis von 6 Zoll Durchmesser, ist hier mehr platt, hat eine Breite von 1 Zoll und eine Dicke von 5 — 6 Linien. Die innere Seite des Rings ist von Kupfer und gut im Feuer zusammengelöthet mit den übrigen aus Messing verfertigten Theilen. An der Innenseite des Ringes in der Mitte sind 5 — 6 kleine Oeffnungen angebracht, *b'*, aus welchen der Aetherstrom dringt und angezündet eine sich stets an-

Digitized by Google

blasende Flamme bildet, die in der Mitte des Rings eine starke Hitze hervorbringt.

b. Prüfung dieses Ringofens zum Erhitzen von Blei auf der Cupelle und zum Glühen von Tiegeln.

Ueber dieses schöne, in einen Punkt zusammengedrängte Feuer brachte ich in der Mitte des verschiebbaren Ringes Fig. 8. *c* eine flache Cupelle von 3 Zoll Durchmesser und darauf etwas Blei, welches bald schmolz und zum Theil sich zu verglasen schien, doch konnte man einige Wigtjes Blei, behufs der Silberprobe, nicht in diesem Zustande unterhalten und völlig verglasen, da durch die Entweichung von Wärme die Cupelle nicht stark genug erhitzt wird. Indefs ist dieser Ring, an den Aetherapparat gebracht, für die Erhitzung verschiedener Stoffe immer sehr nützlich. Man kann darin, wie Fig. 8. zeigt, Silber- und Platintiegel erhitzen, und in einem irdenen Tiegel Salpeter z. B. schmelzen und als Sal Prunellae ausgiefsen.

2. Aus einem vergröfserten Ringe bestehender mikrochemischer Ofen.

Da wir eben gesehen haben, dafs bei dem Ringofen die Aether- und Weingeistflamme sich selbst unterhalten, aber durch die geringe Oberfläche des Ringes zuviel Hitze zerstreuet wird, so richtete ich folgenden Apparat ein. Dieser besteht nämlich aus einem umgekehrt kegelförmigen Cylinder Fig. 9. *a a'*, der durch die Röhre *b* mit dem Aetherapparate Fig. 5. *i* in Verbindung gesetzt wird. In diesem Cylinder ist ein innerer *c c'* von Kupfer und oben mit einem umgeschlagenen Rande *d d'* versehener zweiter Cylinder fest eingelöthet. Die Höhe dieses Oefchens ist 6 Zoll und der Durchmesser 5 — 6½ Zoll. Von innen hat aber der kupferne Cylinder von der Seite, wie am Boden einige Oeffnungen zum

Digitized by Google

Ausgange für den Aetherdampf. Aufsen ist ein Stück Kupfer *e* angebracht mit einem Metalldrath, um eine Cupelle *f* oder einen Tiegel zu tragen.

Dieser Ofen war unten geschlossen und oben offen. Als man jetzt ein rundes Stück von 2½ Zoll Durchmesser aus dem Boden wegnahm, so dafs die Luft durchströmen konnte, so wurde die Kraft der Flamme bedeutend vermehrt, und als die Oeffnung noch mehr erweitert war, konnte man auf einer Cupelle von fast 3″ Durchmesser *f* mit 5 Wigtjes Blei und 0,500 Silber eine so vollkommene Probe machen, dafs in dieser Absieht die Vorstellung von der Cupellirung nichts zu wünschen übrig liefs.

Zu vielen Versuchen mit Metallen ist dieses Oefchen ausnehmend geschickt. Schmilzt man Zink auf einer Cupelle darin, so erhält man eine schöne glänzende Verbrennung mit blauweifser Flamme. Noch glänzender wird diese Verbrennung, wenn man aus dem Gascondensator Fig. 7. einen Strom Sauerstoffgas zuführt. Es entsteht ein blendendes phosphorisches Licht. Etwas Regulus Antimonii wurde in 2 — 3 Minuten zu einer glühenden Flüssigkeit.

Es ergibt sich von selbst, zu wievielen Anwendungen dieses Oefchen geschickt ist.

3. Mikrochemischer Cylinderofen.

Dieser eignet sich besonders, um Stoffe in Glasröhren gefüllt auf einige Zoll Länge zu erhitzen, wozu eine gewöhnliche Löthrohrflamme und auch die eben beschriebenen Oefchen weniger tauglich sind.

Der Cylinder hat eine Länge von 15 Zoll und einen Durchmesser von 6 Zoll. Er ist doppelt und wird mittelst der Röhre *i* an den Aetherapparat Fig. 5. *i* angebracht. Er hat von innen 16 — 20 kleine Oeffnungen, die mitten in diesem Cylinder die einmal angezündete Aetherflamme stets

Digitized by Google

unterhalten. Man kann nun eine mit Stoffen gefüllte Glasröhre *k k* in diesem Cylinder mittelst der kupfernen Schiebdeckel *l l'* beliebig anbringen, welche die Hitze zusammenhalten, und mehr oder minder dichtschliefsend seyn können.

Glasröhren von 20 — 25 Zoll Länge und 10 — 12 Linien Durchmesser konnten darin nach wenigen Minuten rothglühend, weich und biegsam gemacht werden.

4. Anwendung des Cupel- und Cylinderöfchens ohne Aetherflamme.

Obgleich der kleine Cupelofen Fig. 9. *a*, durch die Aetherflamme erhitzt, für die Cupellation eine völlige Anwendung zuläfst, so versuchte ich doch auch dabei den kostbaren Aetherdampf entbehrlich zu machen, nämlich denselben mit kleinen Stückchen Kohle zu füllen und die weitere Verbrennung derselben mittelst des obenbemerkten, von allen Seiten nach dem Mittelpunkt sich richtenden Luftstroms zu bewirken.

Ein hessischer Tiegel von der kleinsten Sorte wurde in das Oefchen gestellt, einige glühende Kohlen darum gelegt und der Raum zwischen dem Ofen und dem Tiegel mit Kohlen ausgefüllt; das Oefchen mochte im Ganzen 15 — 18 Wigtjes Kohlen enthalten. In den Tiegel wurden 10 — 12 Wigtjes Zink gegeben. Nach 3 bis 4 Minuten langem Glühen kam es in Flufs, auf der Oberfläche bildeten sich die schönsten Zinkblumen und beim Umrühren mit einem eisernen Haken zeigte sich die schönste blaue Verbrennung.

Durch diese aufserordentlich geringe Menge Kohlen kann man in diesem Apparate im Kleinen die Schmelzung, Oxydirung und Verflüchtigung oder Sublimation eines Metalls zeigen. Noch schöner wird der Versuch, wenn man aus dem Sauerstoffcondensator einen Strom Sauerstoffgas auf das geschmolzene Metall treten läfst.

Auf einer kleinen Cupelle von 2 ½ Zoll Durchmesser, die

Digitized by

10 Wigtjes wog, liefs sich Blei, 5 Wigtjes, mit 0,500 Silber auf das schönste in diesem Ofen, mit Kohlen gefüllt, cupelliren, in einem Ofen von 6 Zoll Höhe und mit der geringen Menge Kohle von 20 — 25 Wigtjes.

Man sieht ein, dafs man diesen Ofen noch mit Muffel und Kappe versehen kann, um ihn noch weiter nützlich zu machen.

Der kleine Cylinderofen eignet sich auch gut zur Darstellung von Phosphorkalk. In eine Röhre von 1 Zoll Durchmesser bringt man 2 — 3 Wigtjes Phosphor in kleinen Stücken und hierauf einige Stückchen gut gebrannten Kalk. Die Röhre wird in den Cylinder gesteckt, nachdem das oberste Ende durch Ausziehen etwas verengt worden ist. Das geschlossene Ende mit dem Phosphor ragt aus der Oeffnung des Deckels 4 — 5 Zoll heraus, so wie das andere offene Ende ebenfalls aus dem Cylinder einige Zoll hervorsteht. Wenn der Kalk nach 4 — 5 Minuten die gehörige Hitze erhalten hat, wird die Röhre etwas nach oben gezogen, damit das Phosphorende dem Feuer näher kommt, und der Phosphor in Dampf verwandelt zu dem Kalk gelangt und mit demselben sich verbindet. Auch kann man das Phosphorende mit einer Weingeistlampe oder mit einer glühenden Kohle erhitzen.

Es versteht sich von selbst, dafs man auch dieses Cylinderöfchen zum Erhitzen von Glas-, Porcellan- und Metallröhren, zur Zersetzung darin gebrachter dampfförmiger Stoffe u. s. w. gebrauchen kann. Dabei ist man im Stande, die Hitze nach Belieben zu vermehren oder zu vermindern, je nachdem man den Luftstrom wirken läfst.

Digitized by Google

Vierte Abtheilung.
Therapie und Miscellen.

Grünes Birkenlaub gegen Rheumatismus chronicus;

von

Augenstein.

Der Wundarzt Augenstein in Cöln fand, dafs grünes Birkenlaub in einem Fall von Anschwellung und Steifigkeit des Knies, gegen welche Bäder und Räucherungen vergeblich angewendet wurden, vortreffliche Dienste leistete.

Es wurde ein Sack mit grünen, aber *nicht nassen* Blättern angefüllt; der Patient mufste seine Füfse hineinstecken und sich so zur Ruhe begeben. Das Laub bewirkte unerträgliche Hitze und Schweifs in den Füfsen; die Steifigkeit verminderte sich und bei fortgesetztem Gebrauch dieser Fomentationen genas der Patient bald. — Auch in einem andern ähnlichen Fall thaten die Birkenblätter gute Dienste.

(Rust's Magazin Bd. 40. H. 1.)

Indig gegen Krampfkrankheiten;

von

Dr. ***Grofsheim.***

Auf Stahly's Veranlassung, welcher den Indig gegen Krampfkrankheiten sehr rühmte, wandte ihn Dr. Grofs-

Digitized by Google

heim bei einer 28jährigen unverheiratheten Dame an, die seit 11 Jahren an heftigen hysterischen Krämpfen litt, welche keinem der zahlreich angewendeten Mittel wichen.

Erst wurde ein Brechmittel gereicht; dann der Indig in einer Dosis von ½ Drachme 6—8mal täglich. Da ihn aber Patientin in dieser Dosis nicht gut vertrug, indem Uebelkeit und öfteres Erbrechen erfolgte, so verminderte man die Dosis um die Hälfte. Auch jetzt erfolgte noch öfter Erbrechen und man setzte die Gabe auf 10, zuletzt 5 Gran, herab. Letztere wurde vertragen und hatte einen sehr befriedigenden Erfolg. Die Kranke gebrauchte das Mittel vom Februar bis Juli und hatte binnen 6 Monaten nur 2 ganz leichte Anfälle, und diese nur nach heftigen Gemüthsbewegungen.

Es wurden jetzt Fufsbäder dem Indig substituirt, welche man früher ohne Erfolg anwendete. Diese hoben die Nervenzufälle vollständig, so dafs die Dame als geheilt betrachtet werden konnte.

Der Indig, obgleich geruchlos, entwickelte beim Einnehmen einen etwas widerlichen Geschmack. Die Darmexcremente wurden blau gefärbt, der Urin blieb unverändert.

(Medicinische Zeitung des Vereins für Heilkunde in Preufsen. 1833. No. 49.)

Pharmakologisches Quid pro Quo!

von

Prof. *Dierbach.*

Der Herr Doctor Blache, Arzt an dem Bureau central der Pariser Hospitäler, schrieb kürzlich eine Abhandlung

Digitized by Google

über den Keuchhusten, welche von der medicinischen Societät in Lyon mit dem ausgesetzten Preise, ihrer Vorzüglichkeit wegen, belohnt wurde. In dieser Abhandlung zählt Herr B. eine grofse Zahl von Mitteln auf, die zumal in dem convulsivischen Zeitraum des blauen Hustens von verschiedenen Aerzten gebraucht und anempfohlen wurden. Nach Willis und Baglivi wird auch auf eine Moosart aufmerksam gemacht, die von den Eichbäumen herabhänge, und die Herr Dr. B. seltsam genug für den Eichen-Mistel ansieht. Er sagt wörtlich:

Parmi les remèdes anciennement vantés contre la coqueluche, il en est un recommandé par Willis (Pharmacol. rat. Vol. II. p. 62) par Baglivi. In tussi convulsiva infantum, decoctio ex musco arboreo praesertim a quercu pendente, omnium praestantissima est, ut nos experti sumus monente Willisio. Prax. med. Caput. de tussi; et que J. Frank paroit avoir aussi experimenté avec soin dans cette maladie, d'après les avantages qu'il en avoit précédemment obtenus dans plusieurs cas de tout nerveuse très rebelle.

Herr B. führt nun noch die Stelle bei J. Frank vollständig an, aus der allerdings unzweideutig hervorgeht, dafs er wirklich die Eichenmistel oder Viscum quernum der Apotheken benutzt habe; aber das, wovon insbesondere Baglivi redet, ist ganz etwas anderes, nämlich eine Flechten-Art, die man in den Schriften der Botaniker unter dem Namen *Usnea florida* beschrieben findet, und die allerdings an alten Eichbäumen herabhängend gefunden wird, was ich selbst mehrmals beobachtete. Auch Herr Dr. Rinna v. Sarenbach in Wien hat den alten Baglivi mifsverstanden, indem er (Repertorium der vorzüglichsten Kurarten Bd. 2. S. 43) dessen Eichenmoos für ein Bryum erklärt.

Digitized by Google

Aufserdem ist noch insbesondere zu erinnern, dafs die von Willis gegen den Keichhusten so gerühmte Flechte abermals eine andere ist, nämlich die Becherflechte oder *Cladonia pyxidata* der neueren Lichenologen.

Verbesserungen.

Bd. X. S. 96. Zeile 10 von unten; statt: wird von Iodlösung *blau* gefärbt; lies: wird von Iodlösung *nicht blau* gefärbt.

Digitized by Google

Anzeige.

Annalen
der
Physik und Chemie

herausgegeben zu Berlin
von
J. C. Poggendorff.

Jahrgang 1834. 31r Band.

(Der 2ten Reihe 1r Band, der ganzen Folge 107r Band.)

gr. 8. mit Kupfern.

Der Jahrgang von 3 Bänden Rthlr. 9. 8 gr.

Inhalt von Nro. 24 bis 42 oder bis Schluss des Bandes.

(☞ Der Inhalt von Nro. 1—23 dieses Bandes wurde bereits am 14. März d. J. auf gleiche Weise bekannt gemacht.)

66) *Zeise*, das Mercaptan, nebst Bemerkungen über einige neue Producte aus der Einwirkung der Sulfurete auf weinschwefelsaure Salze und auf das Weinöl. 67) *Pleischl*, Krystallisation des Kaliums. 68) *Munck af Rosenschöld*, von der Electricitätsleitung der feuchten Luft. 69) *Galle*, zur Prüfung des von *Dove* aufgestellten Gesetzes über das verschiedene Verhalten der Ost- und Westwinde der Windrose. 70) *Lenz*, über die Bestimmung der Richtung der durch elektrodynamische Vertheilung erregten Ströme. 71) *Quetelet*, physiologisch-optische Beobachtung. 72) *D'Arcet*, Verbrennung des Eisens. 73) *Reichenbach*, Meinung von dem Kyanol, der Karbolsäure u. s. w. des Hrn. *Runge*. 74) *Döbereiner*, Sauerstoffabsorption des Platins. 75) *Runge*, über einige Producte der Steinkohlendestillation. 76) *Couërbe*, über die ätherischen Oele. 77) *Ettling*, Zerlegung des Gewürznelkenöls. 78) *Frick*, chemische Untersuchung des Nadelerzes. 79) *Naumann*, über eine eigenthümliche Zwillingsbildung des weissen Speisskobalts. 80) *Marchand*, über die Krystallform des Jods. 81) *Boussingault*, Untersuchung einer für aus Wasserstoff und Platin zusammengesetzt gehaltenen Substanz. 82) *Dove*, einige Bemerkungen über den Regen. 83) Vermischte Notizen. — 1) Elasticitätsmodulus des Goldes. — 2) Zink-Wismuth-Legirung. — 3) Zugvögel. 84) *Fuchs*, zum Amorphismus fester Körper. 85) *Rose*, über eine Trennung des Jod vom Chlor. 86) *Johnston*, über den Jodäther. 87) Vermischte Notizen. 1) Platin in Frankreich. — 2) Mikroskopische Spalten im Talk und Glimmer. — 3) Lichtabsorption des schwefelsauren Chromoxydul-

Digitized by Google

Kalis. — 4) Optischer Unterschied gleichfarbiger Flammen. 88) *Link*, fortgesetzte Versuche über die Capillarität. 89) *Boussingault*, Beobachtungen über die nächtliche Strahlung, angestellt in den Cordilleren Neu-Granada's. 90) Vermischte Notizen. 1) Neue Benutzung des chromsauren Kalis. — 2) Eigenschaften des chromsauren Chromchlorids. — 3) Diamanten-Ausbeute in Brasilien. — 4) Diamanten im Ural. — 91) *Rose*, über das Verhältniss des Augits zur Hornblende. 92) *Boussingault*, über das Bleisuboxyd. 93) *Lassaigne*, Einfluss der Temperatur auf die Lösung des Jod-Amidins. 94) *Mitscherlich*, über die Zusammensetzung des Nitrobenzids. 95) *Mitscherlich*, über zwei besondere Klassen von Atomen organischer Verbindungen. 96) Vermischte Notizen. 1) Scheidung des Broms vom Chlor. — 2) Weisser Phosphor. — 3) Prüfung der Atomgewichte. — 4) Stearin. 5) Anziehung durch schwingende Körper. 97) *Dumas*, Untersuchungen im Gebiete der organischen Chemie. 98) *Dumas*, Untersuchung über die Wirkung des Chlors auf den Alkohol. 99) *Rose*, über die Lagerstätte des Platins im Ural. 100) *Fromherz*, Berichtigung.

Von dem

Journal

für

praktische Chemie

herausgegeben

von

Prof. *O. L. Erdmann*

und

Prof. *F. W. Schweigger-Seidel*

Jahrgang 1834

sind bis jetzt erschienen

der 1ste Band von 8 Heften
des 2ten Bandes 1s bis 3s Heft.

Der Jahrgang von 24 Heften kostet Rthlr. 8.

Leipzig den 20. Juni 1834.

Joh. Ambr. Barth.

Digitized by Google

Fig. 4.

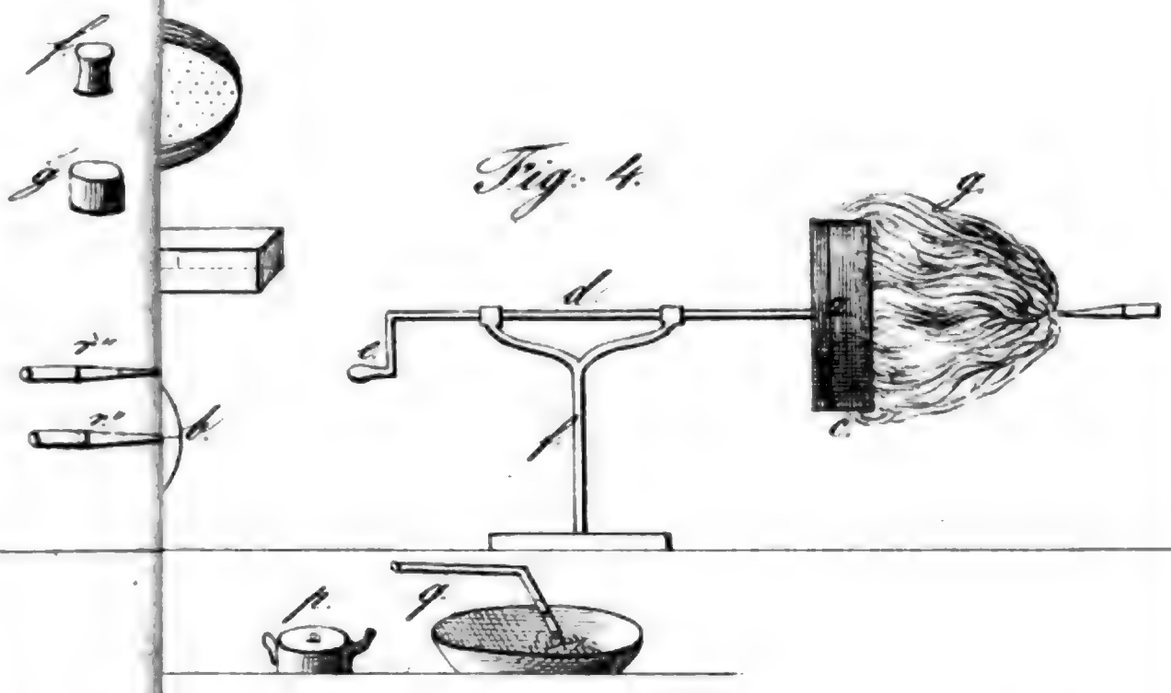
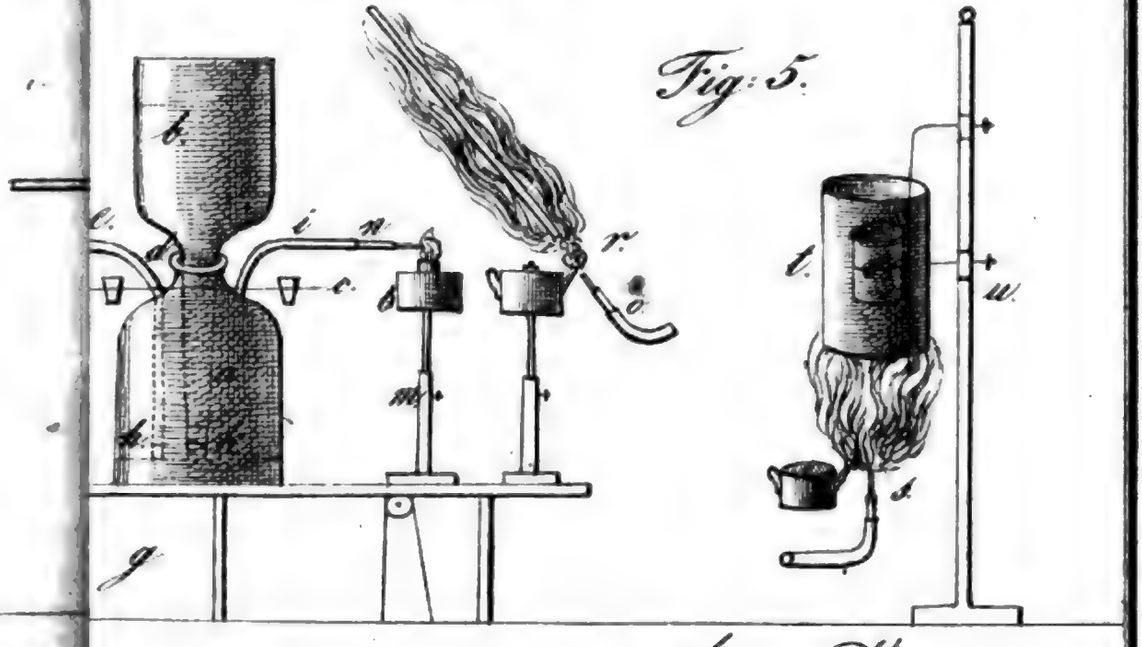


Fig. 5.



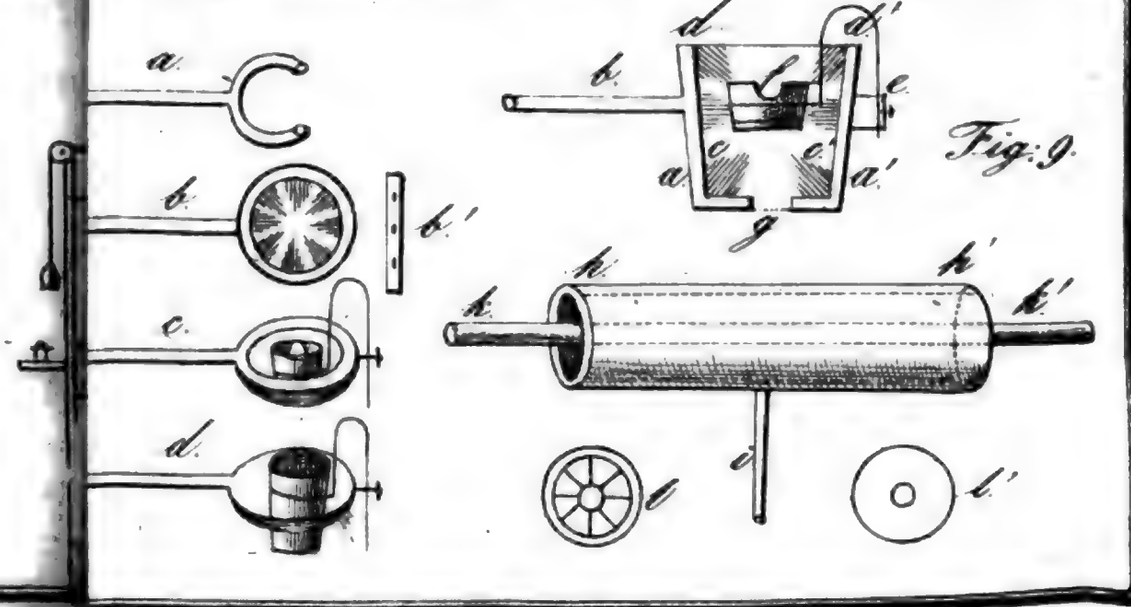


Fig. 9.

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE

VON

Ph. Lorenz Geiger u. Justus Liebig.

Band XII.

Mit 3 Steintafeln.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	des	und des
Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker u. Chemiker.	*Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland.*	*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.*
Band XXIX.	Band L.	Band XLVII.

Von

Johann Bartholomä Trommsdorff, Rudolph Brandes,
Philipp Lorenz Geiger und Justus Liebig.

Mit 3 Steintafeln.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1834.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XII. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Isomerie der Phosphorsäure; von Thomas Graham, Professor der Chemie in Glasgow. 1

Ueber die Darstellung des Osmiums und Iridiums und über die Wirkung des sauren schwefelsauren Kali's auf die Metalle der Platinerze bei Gegenwart alkalischer Chlorüre; von J. Persoz. 12

Reinigungsmethode des kohlensauren Natrons; von H. Gay-Lussac. 15

Identität der Fumarsäure mit der Paramaleinsäure; von H. Demarçay. 16

Ueber die Zusammensetzung der Hippursäure; von Justus Liebig. 20

Ueber die Zusammensetzung des Zimmtöls; von Dumas und Peligot. 24

Beobachtungen über die Zusammensetzung der fetten Körper, von M. L. R. Le Canu. 25

Ueber die Destillation des benzoesauren Kalks, von Eugene Peligot. 39

Asparagin im Belladonnaextract. Ein Beitrag vom Apotheker Heinrich Biltz in Erfurt. 54

Darstellung des Mannits aus dem Saft des Selleri's (Céleri-rave); von M. Payen. 60

Ueber die Fabrikation des Rübenzuckers, von Dr. Fr. Kodweifs. 61

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmakognosie.

Bemerkungen über die Tamarinden, von Prof. Dierbach. . 83

Bemerkungen über die officinellen Früchte der Eichen; von Demselben. 85

Digitized by

Dritte Abtheilung.

Nachrichten und Versuche vermischten Inhalts.

Seite

Vergiftungen mit Chrompräparaten, von T. J. Ducatel. . . 89

Ueber die Darstellung und Zusammensetzung des Schweinfurtergrüns, von E. Ehrmann. 92

Ueber die Mittel, um Verfälschungen von Schriften zu entdecken, von A. Chevallier. 96

Neues Mittel um dauerhaft auf Zink zu schreiben; von H. Braconnot. 101

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Icones Plantarum officinalium, oder Sammlung officineller Pflanzen mit lithographirten Abbildungen und Beschreibungen von Dr. Th. Fr. Ludw. Nees von Esenbeck, o. o. Prof. an der königl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. Erster Supplementband mit 120 Tafeln in Folio und ebenso viel Folioblättern Text. Düsseldorf bei Arnz et Comp. 1834. 103

Zweites und drittes Heft.

Bericht über neue Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Pharmacie und die dahin einschlagenden Naturwissenschaften.

Erste Abtheilung.

Physik.

Eudiometrie. 133

Zusammendrückbarkeit des Wassers. 135

Specifisches Gewicht mehrerer Holzgattungen; von Karl Karmarsch, erstem Director der höheren Gewerbschule zu Hannover. 136

Ueber das Verhältnifs des specifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen; von E. Mitscherlich. 137

Zusammenstellung der Gröfsen des Apothekergewichts in verschiedenen Ländern. 174

Abdampfungen durch heisse Luft. 175

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Chemie.

Erster Abschnitt.

Die unmetallischen Elemente und deren Verbindungen.

Seite

Wasserstoff. — Wasser. — Mineralwasser. 176
Ueber den Schwefelwasserstoff in Mineralwassern. 184
Stickstoff. — Die atmosphärische Luft. 185
Ueber eine Erscheinung bei Destillation der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure; von C. Wittstock. 186
Neue Bereitungsart der medicinischen Blausäure. 186
Chlor und Brom. — Neue Chlor- und Bromkohlenwasserstoffverbindungen; von Aug. Laurent. 187
Phosphor. — Bereitung der Phosphorsäure; von G. Leube. . 188
Schwefel. — Ueber Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels. 189
Schwefelsäure. 189
Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak; von Heinr. Rose. 191
Tellur. 209
Methode zur Zerlegung des Tellursilbers aus den Kolywanschen Bergwerken. 213

Zweiter Abschnitt.

Metalle und deren Verbindungen.

Kalium. — Krystallisation des Kaliums. 215
Alumium. — Thonerdenhydrat. 216
Chloralumium. 217
Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Bittererde. . 218
Natrium. — Anderthalbkohlensaures Natrum. 220
Calcium. — Verbindungen von Chlorcalcium mit oxalsaurem und essigsaurem Kalk. 221
Titan. 222
Eisen. — Verbrennung des Eisens. 222
Arsenikhaltiger Eisenvitriol. 223
Oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul und chloridfreies Eisenchlorür. 223
Zinn. — Sesqui-Oxyd. 225
Blei. — Bleisuboxyd. 226
Ueber das Jodblei und dessen Verbindungen mit Bleioxyd; von Hrn. Denot. 226

Digitized by Google

Seite

Künstlich krystallisirtes Schwefelblei. 230
Kupfer. — Darstellung von Kupferoxydul. 230
Goldpurpur, eine sichere Bereitung desselben v. Lüdersdorf. 231
Ueber die Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf Kupfer in der Kälte. 235
Platin. — Sauerstoff-Absorbtion des Platins. 236
Platinsaures Natron. 236
Platinsaurer Kalk. 237
Osmium-Irid. 238
Ueber einen Körper, der schwerer als Platin ist. 239
Darstellung verschiedener Amalgame. 239

Dritter Abschnitt.
Organische Säuren.

Bernsteinsäure. — Reagens für Beimischung von Weinsteinsäure. 240
Benzoesäure. — Darstellung. 241
Notiz über die Meconsäure; von M. Robiquet. 242
Ameisensäure. — Bildung bei Zersetzung des Weingeistes mittelst Braunstein und Schwefelsäure. 243
Lampensäure. 244
Entdeckung und Unterscheidung der Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure. 244
Bereitung der reinen Milchsäure nach Mitscherlich. . . . 245
Carthaminsäure. 246
Hippursäure. 246
Aesculinsäure. — Bildung aus Saponin. 247
Weinschwefelsäure. — Weinschwefelsaures Ammoniak. . . . 248

Vierter Abschnitt.
Organische Bildungstheile von Pflanzen, als: Alkaloide, Fette, Harze, Zucker, Gummi, Stärkmehl, Farbstoffe und deren Producte.

Schwefelsaures Morphin im Opium. 249
Codein 249
Solanin. 250
Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Salicin. 250
Ueber das sogenannte Chinidin. 250
Buxin aus Buxus sempervirens. 251
Darstellung des reinen Digitalins; vom Apotheker Lancelot in Chatillon. 251
Cusparin. 253
Elaterium 255

Digitized by Google

Seite
Alkalische Substanz aus der Althäwurzel. 256
Aether. 257
Wirkung des Kali's auf den Alkohol. 257
Rosenstearopten. 258
Jasminstearopten. 258
Tulucuna-Oel. 259
Carnauba-Wachs. 260
Lerchenschwammharz und Jalappenharz. 260
Viscin. 261
Ueber das Amylum; von Julius Fritzsche in Petersburg. . 263
Diastase und Dextrin. 295
Gummi 299
Alizarin. 299
Ueber das grüne Chromule (Chlorophylle) der Pflanzen und seine Umfärbung in Roth; von M. Ronchas. 301
Ueber die Zusammensetzung des Nitrobenzids und Sulfobenzids; von E. Mitscherlich. 305
Ueber das Stickstoffbenzid; von Demselben. 311
Ueber Benzoëschwefelsäure; von Demselben. 314
Ueber die Aetheroxalsäure. 319
Ueber Bereitung des Kreosot; von Krüger in Rostock. . . . 322
Kapnomor. 323
Idrialin. 326

Fünfter Abschnitt.

Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen.

Ueber den Oelgehalt einiger Sämereien im Jahre 1832. . . . 328
Stickstoffgehalt der Saamen. 329
Iris foetidissima. 329
Galipea officinalis. 330
Dictamnus albus. 330
Analyse der Bisamkörner (Sem. Abelmoschi); von Bonastre. 331
Taumellolch, Lolium temulentum. 335
Apocynum cannabinum. 338
Chenopodium foetidum. 337
Digitalis purpurea. 337
Römische Kamille (Anthemis nobilis). 339
Ueber die Rinde von Pinus maritima; von Aloys Nardo. . . 340
Sicyos edulis. 341
Die Wandflechte (Parmelia parietina Ach.). 342

Digitized by Google

Seite

Kreosotgehalt der Braunkohle und übrige Zusammensetzung derselben; von Dr. L. F. Bley, Apotheker in Bernburg. . . 343
Steinkohlen. Destillation derselben mit Wasser. 345

Sechster Abschnitt.
Untersuchung thierischer Producte.

Einfluſs der Nahrung auf Respiration. 345
Versuche über das Blut. In Verbindung mit E. Mitscherlich angestellt von L. Gmelin und F. Tiedemann. 346
Delphinblut. 354
Blut der Lamprete. 354
Harn. Eine dem Moschus ähnliche Substanz, zuweilen im Harn vorkommend. 355
Harn bei Scharlachepidemie. 355
Veränderung des Gehalts an phosphorsaurem Kalk im Eie durch Bebrütung desselben; von Lassaigne. 356
Markschwammharz. 356
Purpurfarbe von Murex brandaris und M. trunculus. 357
Kupfer in den Purpurschnecken. 358
Meerschwamm. 358
Chemische Untersuchung der Schwammsteine. 359

Siebenter Abschnitt.
Miscellen.

Eisenoxyd, als Gegengift gegeu arsenige Säure; von Dr. Bunsen. 360
Chromroth. 360
Bereitung des Crotonöls nach Hänle. 360
Verfälschung von Anisöl und Rosenöl. 361
Auflösung des Caoutchoucs. 361
Auflösung von Bernstein und Copal. 361
Ein Mittel, die Fällung des Eisens aus den Mineralwässern zu verhüten; von G. Bischoff. 362

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XII. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Isomerie der Phosphorsäure;

von
Thomas Graham,
Professor der Chemie in Glasgow.

Die gewöhnliche Phosphorsäure, so wie einige ihrer Salze, erhalten bekanntlich durch Glühen veränderte Eigenschaften, welche bei allen Chemikern grofse Aufmerksamkeit erregt haben. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron ist ein leichtverwitterndes Salz, von stark alkalischer Reaction, seiner Analyse nach enthält es 2 Atome Natron auf 1 Atom Säure, gibt aber mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag, welcher in seiner Zusammensetzung nicht, wie man erwarten sollte, dem Natronsalz entspricht, denn es enthält anstatt 2 Atome Silberoxyd, 3 Atome. Diese Phosphorsäure löst ferner das geronnene Eiweifs auf und fällt frisches Eiweifs nicht.

Die geglühte Säure bildet aber mit dem Natron ein ganz anderes Salz, es enthält weit weniger Krystallwasser, verwittert nicht und seine Auflösung reagirt nicht alkalisch. Das nämliche Salz entsteht aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, wenn letzteres geglüht wird. Man hat die geglühte

Digitized by Google

Säure Pyrophosphorsäure und ihr Natronsalz pyrophosphorsaures Natron genannt. Eine Auflösung des letzteren verhält sich ferner gegen Silbersalze auf eine andere Art, als wie das gewöhnliche phosphorsaure Natron; das pyrophosphorsaure Silberoxyd ist nicht gelb, sondern weifs, enthält nicht 3 Atome Base, wie das gelbe, sondern nur 2 Atome, und dieser Niederschlag ist mithin dem Natronsalz proportionell zusammengesetzt.

Man hat ferner beobachtet, dafs das Eiweifs von der geglühten Phosphorsäure, anstatt es aufzulösen, im Gegentheil in weifsen dicken Flocken coagulirt wird. So weit gehen die Erfahrungen, die man bis jetzt hinsichtlich dieser Veränderungen gemacht hat.

In der Zusammensetzung der beiden Phosphorsäuren hat man nicht den geringsten Unterschied gefunden, und die Vorstellung lag sehr nahe, dafs diese Abweichungen einer besonderen Lagerung der Atome, welche durch die Wärme bedingt werde, zuzuschreiben seyen.

Die genauen und umfassenden Untersuchungen Graham's lassen aber über die wahre Ursache keinen Zweifel übrig, und dieses sonderbare und merkwürdige Verhalten erklärt sich mit einer überraschenden Einfachheit.

Die Hauptsätze, worauf sich seine Versuche zurückführen lassen, sind folgende:

Es gibt nur eine Phosphorsäure, aber drei Verbindungen derselben mit Wasser; dieses Wasser vertritt die Stelle einer Basis und kann durch fixe Basen ersetzt werden.

Die eine Phosphorsäure (die gewöhnliche, Berzelius [b]Phosphorsäure) enthält 3 Atome Wasser; sie ist durch die Neigung charakterisirt, dafs alle ihre Salzverbindungen ebenfalls 3 Atome Basis enthalten. Bei dem Silbersalz sind diese 3 Atome Basis 3 Atome Silberoxyd, bei dem Natronsalz 2 Atome Natron und 1 Atom Wasser, welches die Stelle des

Digitized by Google

dritten Atoms Natron vertritt und durch 1 Atom Natron ersetzt werden kann; in ihren sauren Salzen enthält sie 1 Atom fixer Basis und 2 Atome Wasser. Das eine Atom Wasser in dem Natronsalz kann durch Glühen entfernt werden, allein nicht ohne dafs die Säure dadurch eine Veränderung erfährt, denn durch seine Entfernung geht sie in Pyrophosphorsäure über.

Die zweite Phosphorsäure, die Pyrophosphorsäure (*Phosphorsäure nach Berzelius) enthält 2 Atome Wasser, alle ihre Salzverbindungen enthalten 2 At. fixer Basis; ihre sauren Salze enthalten 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser; unter allen Umständen also verhält sich der Sauerstoff der Base oder der Basen zu dem Sauerstoff der Säure wie 2 : 5.

Graham hat beobachtet, dafs man der Pyrophosphorsäure mit Unrecht die Eigenschaft, Eiweifs und Chlorbaryum zu fällen, zugeschrieben hat; denn diese Eigenschaft gehört einer neuen Phosphorsäure an, welche er Metaphosphorsäure nennt, und welche dadurch ausgezeichnet ist, dafs alle ihre Salze nur 1 At. Basis enthalten.

Die Formel für das gewöhnliche phosphorsaure Natron ist $2\,NaO + H_2O + P_2O_5$; wenn es mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, so geht folgende Zersetzung vor sich:

$$3\ \text{Basis}\left\{\begin{matrix}2\ \text{At. Natron}\\ 1\ \text{» Wasser}\end{matrix}\right\} + 1\ \text{At. Phosphorsäure}$$

$$\times$$

$$3\ \text{At. Silberoxyd} + 3\ \text{At. Salpetersäure}$$

es entsteht gelbes basisch phosphorsaures Silberoxyd, $3\,AgO + 3\,P_2O_5$ und die 3 Atome Basis des Natronsalzes treten an 3 At. Salpetersäure, aber nur 2 At. seiner Basis heben die sauren Eigenschaften der Salpetersäure auf, während das dritte Atom, nämlich das Wasser, mit der Salpetersäure Hydrat bildet; daher kommt es nun, dafs die Flüssigkeit, obgleich

Digitized by Google

das phosphorsaure Natron alkalisch reagirte, dennoch nach der Zersetzung sauer ist.

Die Formel für das saure phosphorsaure Natron ist $NaO + 2H_2O + P_2O_5$; seine Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd geht auf folgende Weise vor sich:

3 Basis { 1 At. Natron, 2 » Wasser } + 1 At. Phosphorsäure

><

3 At. Silberoxyd + 3 At. Salpetersäure.

Hier wird, wie man sieht, ebenfalls gelbes basisch phosphorsaures Silberoxyd gebildet, und nur 1 At. Salpetersäure wird neutralisirt, während 2 At. Salpetersäure*hydrat* frei bleiben.

Setzt man zu gewöhnlichem phosphorsaurem Natron Aetznatron hinzu und dampft ab, so erhält man ein seither unbekanntes Salz, welches auf 1 At. Säure 3 At. Natron enthält; es ist klar, dafs hierin das eine Atom Wasser in dem gewöhnlichen Salz durch 1 At. Natron ausgeschieden und ersetzt worden ist. Die Formel dieses Salzes ist $3NaO + P_2O_5$; seine Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd liefert wieder basisch phosphorsaures Silberoxyd, aber die Flüssigkeit reagirt nach der Zersetzung weder sauer noch alkalisch. Die Zersetzung ist nämlich folgende:

3 At. Natron + 1 At. Phosphorsäure.

><

3 At. Silberoxyd + 3 At. Salpetersäure.

Von den pyrophosphorsauren Salzen.

Wenn man phosphorsaures Natron, dessen Zusammensetzung im trockenen Zustande ist:

2 Natron, 1 Wasser } 3 Basis

1 Phosphorsäure

zum Glühen erhitzt, so erleidet das Salz in der Art eine

Digitized by Google

Veränderung, dafs das eine Atom Wasser ausgeschieden wird; man hat nun ein Salz, pyrophosphorsaures Natron, welches 2 At. Natron auf 1 Doppelatom Phosphorsäure enthält, und welches mit Silber und andern Salzen eine Reihe von Niederschlägen gibt, deren Zusammensetzung die nämliche ist. Bei der wechselseitigen Zersetzung bleibt die Flüssigkeit neutral, man hat z. B. bei dem Silbersalz Folgendes:

2 Natron 1 Phosphorsäure

×

2 Silberoxyd 2 Salpetersäure.

Die Säure in diesen Salzen behält, auch abgeschieden von den Basen, ihre Eigenschaft, sich immer mit 2 At. Basis zu verbinden, eine Zeitlang unverändert, in Wasser aufgelöst geht sie aber nach und nach in gewöhnliche Phosphorsäure über; man kann kaum daran zweifeln, dafs dieser Uebergang auf einer Aufnahme von Wasser beruht, denn wenn sie im freien Zustande sich mit 2 At. Wasser zu Hydrat vereinigt, welche in ihren Salzen durch 2 At. fixer Basis ersetzt werden, so mufs sie, um in gewöhnliche Phosphorsäure überzugehen, nach und nach ein drittes Atom Wasser aufnehmen. Der Versuch zeigt in der That, dafs wenn syrupartige Phosphorsäure über einen gewissen Punkt hinaus erhitzt wird, sie unter Verlust von Wasser in Pyrophosphorsäure übergeht.

Einen strengen Beweis für die Richtigkeit dieser Folgerung liefert das Verhalten des basisch phosphorsauren Natrons. Dieses Salz, zusammengesetzt aus $3NaO + P_2O_5$, kann auch durch das heftigste Glühen nicht in pyrophosphorsaures übergeführt werden. Der Grund liegt darin, dafs in diesem Salz die Säure auch nach dem Glühen mit 3 At. Basis verbunden bleibt, und deshalb ihre Fahigkeit, sich mit 3 At. Basis zu verbinden, immer beibehält.

Wenn man ferner pyrophosphorsaures Natron, in welchem also $2Na + P_2O_5$ enthalten sind, mit Aetznatron ver-

Digitized by Google

mischt und zur Trockne abdampft, so ist seine Säure gänzlich in gewöhnliche Phosphorsäure übergegangen, es entsteht $3\,Na + P_2\,O_5$.

So ist die Knochenerde ein basisch phosphorsaures Salz, welches mehr wie 2 At. Kalk auf 1 At. Phosphorsäure enthält; auch bei dem heftigsten Glühen geht es eben so wenig wie das basisch phosphorsaure Natron in Pyrophosphorsäure über; wird aber 8 Th. Knochen 2 Th. Schwefelsäure zugesetzt wieder geglüht, so ist mit der Entziehung von einer Portion Kalk, auf dieselbe Art wie das Natronsalz durch Entziehung von 1 At. Wasser, der übrige in pyrophosphorsauren übergegangen.

Wenn man saures phosphorsaures Natron, dessen Formel $NaO + 2\,H_2O + P_2\,O_5$ ist, bis auf 375 — 400° F. erhitzt, so verliert es von den beiden Atomen basischem Wasser 1 Atom, und seine Zusammensetzung ist nun

1 At. Natron
1 » Wasser
+ 1 At. Phosphorsäure

es ist jetzt, da es im Ganzen nur 2 At. Basis enthält, in pyrophosphorsaures und zwar in saures Salz übergegangen, indem die Pyrophosphorsäure nur zur Hälfte von der einen Basis, dem Natron, neutralisirt ist, während die andere Basis, nämlich das Wasser, ihre sauren Eigenschaften bekanntlich nicht aufhebt. Mit Silber-, Baryt- etc. Salzen bekommt man Niederschläge, welche mit den pyrophosphorsauren identisch sind, indem die Flüssigkeit, worin sie sich gebildet haben, sauer wird.

Wird dieses saure pyrophosphorsaure Natron ($NaO + H_2O + P_2\,O_5$) oder das gewöhnliche saure Salz ($NaO + 2\,H_2O + P_2\,O_5$) bis zum Rothglühen erhitzt, so erleiden sie eine neue, sehr merkwürdige Veränderung, es entsteht ein neues Natronsalz, verschieden in seinen Eigenschaften von den seither bekannten. Graham nennt es

Metaphosphorsaures Natron.

Beim Rothglühen von einem der beiden sauren phosphorsauren Natronsalze schmelzen sie, indem sie alles Wasser verlieren, zu einem klaren durchsichtigen Glase, welches an der Luft zerfliefst; die Auflösung reagirt sehr schwach sauer. Die in diesem Salze enthaltene Phosphorsäure kann durch Fällung des Natronsalzes mit einem Bleisalze und Zersetzung des entstandenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoffsäure abgeschieden werden. Diese Säure, Metaphosphorsäure, bringt in Chlorbaryum einen opalweifsen flockigen Niederschlag hervor, der auch in sehr verdünnten Auflösungen entsteht; sie coagulirt Eiweifs, eine Eigenschaft, welche keine der beiden andern Phosphorsäuren besitzt und welche man mit Unrecht der Pyrophosphorsäure zugeschrieben hat.

Die zum Rothglühen erhitzte gewöhnliche Phosphorsäure besitzt aber beide Eigenschaften ebenfalls, man kann nicht daran zweifeln, dafs sie beim Glühen in die nämliche Modification übergeht.

Das metaphosphorsaure Natron ist entstanden, indem

saures phosphorsaures Natron $NaO + 2HO + P_2O_5$

oder saures pyrophosphors. Natron $NaO + H_2O + P_2O_5$

beim Schmelzen das erstere seine 2 Atome, das andere 1 At. Wasser verloren hat, das metaphosphorsaure Natron enthält demnach $NaO + P_2O_5$; man kann es kein saures Salz nennen, sondern seinem Verhalten nach ist es ein Salz eigner Art, dessen Eigenschaften von der Modification der Phosphorsäure abhängen, welche darin vorhanden ist; ihre Verbindungen enthalten, wie das Natronsalz, nur 1 At. Basis.

Die Auflösung des metaphosphorsauren Natrons schlägt Silbersalze in gelatinösen Flocken nieder, welche, über siedendem Wasser getrocknet, zusammenbacken; dieses Silbersalz enthält, wie das Natronsalz, 1 At. Silberoxyd mit einem

Doppelatom Phosphorsäure; die nämliche Zusammensetzung besitzt der metaphosphorsaure Baryt.

Das aufgelöste metaphosphorsaure Natron behält seine Eigenschaften monatelang ohne Veränderung, beim Abdampfen im luftleeren Raum über Schwefelsäure erhält man zuerst eine klebrige, im trockenen Zustande eine trockene spröde gummiähnliche Masse, ohne Zeichen von Krystallisation; es behält im trockenen Zustande etwas mehr als 1 At. Wasser zurück.

Auf 400° F. erhitzt und längere Zeit in dieser Temperatur erhalten geht es unter Verlust von 2,63 pCt. Wasser in pyrophosphorsaures Natron über.

Wird es mit ätzendem Natron gekocht, so bleiben seine Eigenschaften ungeändert; damit zur Trockne abgedampft oder schwach geglüht geht es in basisch phosphorsaures Natron $3\,Na\,O + P_2\,O_5$ über.

Metaphosphorsaurer Baryt und Kalk sind beide in einem Ueberschufs von metaphosphorsaurem Natron löslich, aus verdünnten Auflösungen lassen sie sich nur mit Schwierigkeit niederschlagen, obgleich sie, einmal gefällt, sehr unlöslich sind.

Das Barytsalz sehr lange mit Wasser gekocht, fängt an sich aufzulösen, bis bei fortgesetztem Kochen zuletzt alles verschwunden ist; die Flüssigkeit ist sehr sauer und enthält ohne Zweifel sauren phosphorsauren Baryt, denn Silbersalze werden von der Auflösung gelb gefällt. Dies ist ein Beispiel von dem Uebergang eines unlöslichen metaphosphorsauren Salzes in ein lösliches Phosphat.

Setzt man metaphosphorsaures Natron zu einem Ueberschufs von Chlorcalcium, so sammelt sich aus der trüben Flüssigkeit ein durchsichtiger halbflüssiger Körper von Terpentinconsistenz am Boden, es ist das im Wasser unlösliche Hydrat von metaphosphorsaurem Kalk.

Digitized by Google

Der Uebergang der Phosphorsäure in Metaphosphorsäure erklärt nun auch ein Verhalten des auf die gewöhnliche Weise dargestellten sauren phosphorsauren Kalks. Wenn diese Verbindung bis zur Syrupconsistenz und noch stärker abgedampft wird, so kann man es hernach wieder ohne Rückstand in Wasser lösen; wird der saure phosphorsaure Kalk aber in Platingefäfsen geglüht, so hat man ein klares farbloses, sehr durchsichtiges Glas, welches durchaus unlöslich in Wasser ist; man kann es stundenlang kochen, ohne dafs das Wasser eine saure Reaction erhält; es ist klar, dafs das gewöhnliche saure Kalksalz hierdurch in metaphosphorsauren Kalk übergegangen ist.

Die Metaphosphorsäure geht bei directer Sättigung mit Natron zum Theil in Phosphorsäure über, denn aus der neutralisirten Auflösung erhält man phosphorsaures Natron in fein krystallisirten seidenglänzenden Blättchen. Dieses von dem gewöhnlichen verschiedene Aussehen erhält das phosphorsaure Natron ebenfalls, wenn es lange in Glasgefäfsen im Kochen erhalten wird.

Aus den eben auseinandergesetzten Thatsachen ergibt sich aufs klarste, dafs wenn 1 Atom von irgend einer Modification der Phosphorsäure mit reinem oder kohlensaurem Natron geschmolzen wird, wir ein metaphosphorsaures, pyrophosphorsaures oder phosphorsaures Salz erhalten, je nachdem wir ein, zwei oder drei Atome Natron angewandt haben. Trennt man die Säure von der Base, so besitzt sie und behält eine Zeitlang die Kennzeichen ihrer jedesmaligen Modification.

Eine verdünnte Lösung von Phosphorsäure läfst sich bei einer Hitze von 300° F. leicht in einem Platintiegel verdampfen, bis das rückständige Wasser 3 Atome beträgt; sie nimmt nun eine dunkle Farbe und beim Erkalten eine Syrupconsistenz an. In diesem Zustande ist die Säure noch ganz Phosphorsäure.

Digitized by Google

Wird sie weiter bei 415° F. abgedampft, so verliert sie wieder Wasser, und wenn das Wasser nur noch 29,9 Theile auf 100 Th. Säure beträgt, was 2½ At. entspricht, so gibt sie, mit Natron neutralisirt, ein Gemenge von phosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natron.

Zur Bildung der Metaphosphorsäure ist eine Eindampfung bei weit höherer Temperatur erforderlich; allein die Entstehung dieser Säure wurde beobachtet, ehe der Wassergehalt unter 2 Atome gesunken war.

Man sieht aus diesem ganzen Verhalten, dafs die Modificationen, welche die Phosphorsäure erleidet, unter allen Umständen von der Quantität des Oxyds abhängt, welche damit vereinigt ist; in der freien Säure ist dieses Oxyd Wasser, in den Salzen eine fixe Basis, welche theilweise durch Wasser ersetzt werden kann.

Das Hydrat der Phosphorsäure ist $= 3\,H_2O + P_2O_5$
— — Pyrophosphorsäure $= 2\,H_2O + P_2O_5$
— — Metaphosphorsäure $= H_2O + P_2O_5$

Doch scheint es noch Hydrate dieser Säure zu geben, deren Wassergehalt Zwischenstufen dieser Verbindungen bildet.

Die Zusammensetzung der Säuren und ihrer Natronsalze ersieht man aus folgender Tafel.

		Sauerstoff-Atome im Natron	im Wasser	Säure
Erste Klasse	Phosphorsäure	0	3	5
	Doppelt phosph. Natron	1	2	5
	Phosphors. Natron	2	1	5
	Basisch phosph. Natron	3	0	5
Zweite Klasse	Pyrophosphorsäure	0	2	5
	Doppelt pyroph. Natron	1	1	5
	Pyrophosphors. Natron	2	0	5
Dritte Klasse	Metaphosphorsäure	0	1	5
	Metaphosphors. Natron	1	0	5

Graham hat übrigens noch zwei anomale phosphorsaure Natronsalze entdeckt, deren Abweichungen von den Eigenschaften der angeführten sich nicht nach der aufgestellten Theorie erklären lassen.

Dahin gehört 1) seine dritte Varietät des sauren phosphorsauren Natrons.

Erstes anomales saures phosphorsaures Natron. — Wenn man nämlich saures phosphorsaures Natron nicht zum Schmelzen, wodurch metaphosphorsaures Natron entstehen würde, sondern nur bis zu 600° F. erhitzt, so geht aus diesem Salz ($NaO + 2H_2O + P_2O_5$) ebenfalls alles Wasser bis auf 0,38 pCt. hinweg.

Wenn auf dieses getrocknete Salz nun Wasser gegossen wird, so wird der gröfste Theil auf einmal gelöst, allein eine von 6,57 bis 18 pCt. schwankende Menge bleibt unauflöslich zurück.

Die Auflösung ist merkwürdiger Weise ganz neutral, läfst sich nicht krystallisiren, sondern trocknet zu einer bröcklichen weifsen Kruste ein, welche, bei 212° F. getrocknet, noch 11,56 Wasser auf 100 Salz zurückbehält.

Dieses Salz bewirkt in Chlorbaryum und in salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge, deren Zusammensetzung sehr nahe mit den entsprechenden pyrophosphorsauren Salzen übereinstimmt.

Setzt man diesem Natronsalz ätzendes Natron zu und dampft ab, so erhält man Krystalle von pyrophosphorsaurem Natron.

Das zweite anomale saure phosphorsaure Natron, Graham's vierte Varietät, erhält man, wenn das gewöhnliche saure phosphorsaure, das saure pyrophosphorsaure oder das vorhergehende Salz etwas stärker, bis nahe zur dunklen Rothgluth erhitzt wird.

Wenn man rasch feuert, so geräth das Salz unter Ver-

lust seines Wassers in Fluſs und stellt dann eine schlackige und harte Masse dar. Steigt man aber mit der Hitze allmählig, so entweicht das Wasser ohne Schmelzung und das Pulver schrumpft und backt blos zusammen. In beiden Fällen ist das Salz dasselbe. Es läſst sich leicht in unfühlbares Pulver verwandeln, und in diesem Zustande erleidet es auch durch eine anhaltende Behandlung mit siedendem Wasser nur eine langsame Einwirkung. Was sich hierbei auflöst, scheint in die vorhergehende Varietät überzugehen.

Das doppelt phosphorsaure Kali erleidet unter denselben Umständen die nämliche Veränderung. Das merkwürdigste bei diesem Kalisalz ist der Umstand, daſs es bei Weiſsglühhitze geschmolzen werden kann, ohne in metaphosphorsaures Kali überzugehen, es behält seine Unauflöslichkeit unverändert bei, während beide anomale Natronsalze, bei Rothglühhitze geschmolzen, ohne weiteren Verlust in das leichtlösliche metaphosphorsaure Natron verwandelt werden.

Philosoph. Transact. f. 1833. pt. II. p. 253, daraus in Poggend. XXXII. p. 33. (Auszug.)

Ueber die Darstellung des Osmiums und Iridiums und über die Wirkung des sauren schwefelsauren Kali's auf die Metalle der Platinerze bei Gegenwart alkalischer Chlorüre;

von

J. Persoz.

Die von Herrn Persoz gefundene Methode zur Darstellung des Osmiums und Iridiums gründet sich 1) auf die Wirkung eines Gemisches von kohlensaurem Kali oder Natron

Digitized by Google

und Schwefel auf den Platinrückstand, wodurch sich Schwefeleisen, Schwefel-Osmium und Iridium und Silikate bilden, welche letztere sich als Schlacken über der schmelzenden Masse sammeln; 2) auf die Wirkung des Sauerstoffs in hoher Temperatur auf das Schwefelosmium, wobei sich eine von Herrn Berzelius entdeckte blaue flüchtige Verbindung bildet.

Ein inniges Gemenge von

1 Theil mit Königswasser ausgezogenen Minerals
2 » kohlensauren Natrons
3 » Schwefel

wird in kleinen Portionen in einen rothglühenden Tiegel eingetragen und, nachdem der Tiegel bedeckt worden, einige Minuten lang der Weifsglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man auf dessen Boden einen aus kleinen Krystallen bestehenden Klumpen, in welchem sich alle in dem Mineral enthaltenen Metalle als Schwefelmetalle befinden. Ueber dem Klumpen ist eine Lage Schwefelnatrium, in welchem noch kleine Krystalle von Schwefelosmium zerstreut sind und obenauf eine bräunliche Kruste von Silikaten. Man behandelt den Klumpen der Schwefelmetalle mit Wasser, welches Schwefeleisen, Schwefel-Osmium und Iridium zurückläfst, die man durch Schlämmen leicht sondern kann und alsdann zur Ausziehung des Schwefeleisens mit Salzsäure behandelt, dann auswäscht und trocknet. Von der wie Reifsblei aussehenden Masse mischt man 1 Th. mit 3 Th. reinen schwefelsauren Quecksilberoxyds und bringt sie in einer mit Vorlage und Vorstofs versehenen irdenen Retorte nach und nach zum Rothglühen. Es entwickelt sich jetzt eine grofse Menge schwefligter Säure, und wenn die Hitze gesteigert wird, so erscheinen Dämpfe, welche sich an den Wänden des Vorstofses zu einer dicken indigblauen Flüssigkeit verdichten.

Digitized by Google

Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat und die Retorte erkaltet ist, findet man in derselben das Iridiumoxyd, welches man nur noch in einer Porcellanröhre mit Wasserstoffgas zu reduciren hat, um es als Schwamm, ähnlich dem Platinschwamm, zu erhalten. Es besitzt in hohem Grade das Vermögen das Wasserstoffgas zu entzünden, und der von Herrn Berzelius angegebenen Probe mit der Weingeistlampe unterworfen, findet man keine Spur von Osmium mehr darin.

Sollte es dennoch welches enthalten, so schmilzt man das osmiumhaltige Iridiumoxyd mit Kali in einem Silbertiegel, wodurch sich in Wasser lösliches osmiumsaures Kali bildet. Man zieht es mit Wasser aus, löst den Rückstand in Salzsäure und schlägt aus der concentrirten Flüssigkeit das Iridium mittelst Salmiak als schwarzes Chlorid nieder, welches man auswäscht, trocknet und durch Glühen reducirt.

Im Retortenhalse befindet sich eine Verbindung von Osmiumoxyd mit Quecksilber, welche denselben fast gänzlich verstopft. Um daraus das Osmium zu gewinnen, leitet man über die in eine geneigte Glasröhre gelegte Verbindung Wasserstoffgas unter gelindem Erhitzen der Röhre, wobei das Quecksilber abdestillirt und das Osmium rein zurückbleibt. Aus der blauen Verbindung von Osmium, Sauerstoff und Schwefel gewinnt man das Osmium vermittelst Zink, oder besser noch, wenn man sie mit blofsem Wasser behandelt, welches sie in eine andere braune, in Wasser unlösliche Verbindung verwandelt, die man nach dem Auswaschen und Trocknen ebenfalls mit Wasserstoff reduciren kann.

Herr Persoz hofft, dafs man nach dieser Methode fabrikmäfsig dargestelltes Iridium schmiedbar zu machen versuchen werde, um es wie das Platin zur Anfertigung chemischer Geräthschaften zu benutzen. Er hat diese Methode auch auf die Darstellung des Platins anzuwenden versucht und zu

Digitized by Google

dem Ende Platinerz mit Schwefelalkalien in maximo von Schwefel geschmolzen. Durch Behandlung des Productes erhielt er alle Schwefelmetalle so, dafs man sie schon durch das äussere Aussehen von einander unterscheiden konnte. Das Schwefelplatin stellt z. B. lange schön carminrothe Nadeln dar, die man fast gänzlich auf mechanische Weise erhalten kann.

Herr Persoz beobachtete, dafs beim Schmelzen des Platinerzes mit saurem schwefelsaurem Kali und Chlorkalium eine sehr lebhafte Einwirkung stattfindet, indem sich schwefligte Säure entwickelt und Chloride bilden. Dasselbe geschieht, wenn man das Erz nur mit dem einen dieser Salze schmilzt und das andere der schmelzenden Masse in kleinen Portionen zusetzt. Bei jedem frischen Zusatz findet neues Aufbrausen statt, und die Masse färbt sich in dem Maafse, als die Metalle sich auflösen. Nimmt man statt des Chlorürs eines Alkalimetalls ein anderes wasserfreies Chlorür, so finden merkwürdige Erscheinungen statt, von welchen Herr Persoz in einer andern Abhandlung sprechen will. Er glaubt, dafs man das Gemisch von schwefelsaurem Kali mit Chlorkalium, welches gewissermafsen eine Quelle von Chlor bei erhöhter Temperatur darbietet, mit Erfolg zur Analyse verschiedener Mineralien und besonders des Platinerzes anwenden könne.

(Auszug a. d. Annales de chimie et de physique Bd. 55. S. 210.)

Reinigungsmethode des kohlensauren Natrons;

von

H. Gay-Lussac.

Man reinigt gewöhnlich dieses Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren; da aber die Krystalle eine grofse Menge

Digitized by Google

Mutterlauge einschliefsen, so gehört zur Reinigung eine grofse Zahl Operationen. Vortheilhafter gelingt die Reinigung auf die Weise, wie man in Frankreich den Salpeter reinigt. Man löst nämlich das Salz in heifsem Wasser und läfst es unter stetem Umrühren krystallisiren, um lauter kleine Krystalle zu erhalten. Zur Beförderung der Krystallisation kann man einige kleine Krystalle in die gesättigte Lösung werfen. Die erhaltenen Krystalle läfst man auf einem unten mit Baumwolle oder Werg lose verstopften Trichter abtropfen und übergiefst sie alsdann mit kleinen Quantitäten destillirten Wassers, nachdem man zwischen jedem neuen Begiefsen die früher aufgegossene Flüssigkeit ablaufen liefs. Man setzt dies so lange fort, bis das Waschwasser nach der Sättigung mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht mehr getrübt wird. Man erhält auf diese Weise mehr als die Hälfte des angewandten Salzes rein. Die Mutterlauge und die Waschwasser können abgedampft und eben so behandelt werden. Diese Reinigungsmethode läfst sich eben so für eine grofse Anzahl anderer Salze anwenden.

(Auszug a. d. Annales de chimie et de physique Bd. 55. S. 221.)

Identität der Fumarsäure mit der Paramaleinsäure;

von

H. Demarçay.

Herr Doctor Winckler hat in Buchner's Repertorium XXXIX. S. 48 u. 368. eine neue eigenthümliche Säure beschrieben, welche, in Verbindung mit Kalk, in dem Saft der Fumaria officinalis enthalten ist; in dem Extract dieser Pflanze bilden sich eine Menge krystallinischer runder Körner, welche in Wasser schwer auflöslich sind und die deshalb aus dem-

selben durch bloſse Behandlung mit Wasser ziemlich rein erhalten werden können; diese Krystalle sind fumarsaurer Kalk.

Aus dem Saft des frischen Krautes erhält man diese Säure auf folgende Weise:

Man erhitzt ihn zum Sieden, wodurch das vegetabilische Eiweifs mit dem grünen Satzmehl gerinnt, und durch Filtriren kann er klar und hell erhalten werden. Man versetzt die Flüssigkeit mit einer Auflösung von kleesaurem Kali, scheidet die Flüssigkeit vom niedergefallenen kleesauren Kalk und vermischt damit so lange eine Auflösung von Bleizucker, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der entstandene gelbe Niederschlag wird ausgewaschen, mit sehr viel Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoffsäure zersetzt. Die klare, beinahe farblose Flüssigkeit von dem Schwefelblei durch Filtration getrennt, gibt bei dem Abdampfen bis auf die Hälfte, nach dem Erkalten, eine beträchtliche Menge gefärbter Fumarsäure, welche durch Behandlung mit Thierkohle blendend weifs erhalten werden kann; die Mutterlauge liefert bei weiterem Verdampfen neue Krystallisationen von dieser Säure, da diese aber eine gewisse Menge Kleesäure beigemischt enthielten, so wurden sie durch Kochen mit Kalk davon befreit, der lösliche fumarsaure Kalk durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt, die klare farblose Flüssigkeit durch Bleizucker niedergeschlagen und aus dem weifsen Bleiniederschlag die Säure durch Schwefelwasserstoffsäure abgeschieden; dies ist der Weg, den Dr. Winckler zu ihrer Darstellung eingeschlagen hat, es ist leicht ersichtlich, dafs die Behandlung des Saftes mit kleesaurem Kali ganz überflüssig ist, und dafs man reine Fumarsäure daraus gewinnen kann, wenn man ihn geradezu mit Thierkohle behandelt, mit Bleizucker fällt und wie angegeben verfährt.

Die Eigenschaften dieser Säure sind folgende: Sie löst

sich in kaltem Wasser schwierig, in heifsem viel leichter auf, aus der heifsen concentrirten Auflösung krystallisirt sie in kleinen Verästlungen, an welchen man die Form der Krystalle nur schwierig erkennen kann. Die Säure, so wie ihre Auflösung schmecken rein sauer, trocken erhitzt ist sie vollständig flüchtig und sublimirbar, sie bildet mit Ammoniak und Kalk sauer reagirende, leicht krystallisirbare Salze, sie ist geruchlos und in Weingeist und Aether löslich; sie löst sich in reiner concentrirter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in der Hitze auf und krystallisirt daraus in glänzenden feinen Nadeln beim Erkalten ohne Veränderung.

Eine Portion dieser Säure, welche von dem Entdecker selbst dargestellt worden war, wurde mir von Herrn Professor Liebig zum Behufe einer chemischen Analyse übergeben, es ergab sich daraus das sehr merkwürdige Resultat, dafs diese Säure identisch ist mit der Paramaleinsäure, welche von Hrn. Pelouze in der Abhandlung des vorhergehenden Bandes dieser Annalen S. 271 beschrieben worden ist. Die Zerlegung gab nämlich dasselbe Atomgewicht und dieselbe procentische Zusammensetzung, und eine weitere Vergleichung mit Paramaleinsäure, die von Hrn. Pelouze selbst dargestellt worden war, hinterliefs keinen Zweifel über die völlige Gleichheit dieser beiden Substanzen und über das Vorkommen einer Säure in der organischen Natur, die man bis jetzt nur als Zersetzungsproduct kannte.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde die Fumarsäure in Wasser gelöst, mit etwas Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der weifse Niederschlag besafs durchaus dieselbe Form und Beschaffenheit wie das paramaleinsaure Silberoxyd, so wie bei diesem liefs sich das Silber nicht direct durch trockenes Erhitzen des Salzes bestimmen, weil bei der Einwirkung der Wärme auf das trockene Salz eine plötzliche Zersetzung entsteht, eine Art von schwacher Verpuffung, wobei ein Verlust an Silber nicht ver-

mieden werden kann. Das Salz wurde deshalb mit Salzsäure zersetzt und das Silber als Chlorsilber bestimmt.

1,007 Silbersalz lieferten 0,860 Chlorsilber, dies gibt für 100 Theile

69,095 Silberoxyd
30,905 Säure.

Die Verbrennung des Silbersalzes lieferte ferner folgende Resultate.

I. 1,020 Silbersalz gab 0,544 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

II. 0,9154 Silbersalz gab 0,4815 Kohlensäure und 0,0565 Wasser; in 100 Theilen:

I.	II.	
14,745	14,529	Kohlenstoff
0,696	0,684	Wasserstoff
15,464	15,692	Sauerstoff
69,095	69,095	Silberoxyd.

Die Zusammensetzung des paramaleinsauren Silberoxyds nach der Formel $C_4 H_2 O_3$ + Arg. O. würde seyn:

14,771 Kohlenstoff
0,602 Wasserstoff
14,978 Sauerstoff
70,132 Silberoxyd

100,00

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Salzen ist so grofs, dafs man über die völlige Gleichheit keinen Zweifel hegen kann; aber die Analyse der reinen Säure gab nicht minder scharfe Resultate.

0,3802 Fumarsäure lieferten 0,564 Kohlensäure und 0,122 Wasser; in 100 Theilen mithin:

41,029 Kohlenstoff
3,565 Wasserstoff
55,406 Sauerstoff.

Digitized by Google

Die Paramaleinsäure gibt in 100 Theilen:

41,84 Kohlenstoff
3,41 Wasserstoff
54,75 Sauerstoff.

Die Paramaleinsäure löst sich ferner, wie die Fumarsäure, in starker Salpetersäure ohne Zersetzung, sie ist in Aether leicht und vollkommen löslich, und in allen ihren übrigen Verhältnissen zeigt sich, wie schon bemerkt, nicht die geringste Verschiedenheit.

Wenn sie auch nach diesen Thatsachen als besondere Säure nicht mehr bezeichnet werden kann, so bleibt ihre Entdeckung nicht minder interessant, und es ist wohl wahrscheinlich, dafs die andere Modification der Aepfelsäure, nämlich die Maleinsäure, ebenfalls in der organischen Natur aufgefunden werden wird.

Ueber die Zusammensetzung der Hippursäure;

von

Justus Liebig.

Bei der Analyse der Hippursäure habe ich den Kohlenstoff nicht direct bestimmt, indem der Apparat, welcher jetzt dazu dient, erst später in Gebrauch kam; es ist ferner durch die Erfahrung bewiesen, dafs bei Verbrennungen stickstoffhaltiger Materien, wenn Stickstoff und Kohlenstoff dem Volumen nach bestimmt werden, diese Methode einen kleinen Ueberschufs von Kohlenstoff gibt; aufserdem hat meine erste Analyse weniger Wasserstoff gegeben, als die theoretische Zusammensetzung voraussetzt.

Dies zusammengenommen hat mich zu einer neuen Analyse der Hippursäure veranlafst; ich habe gefunden, dafs das Atomgewicht dieser Säure, nach den abgekürzten Aequiva-

Digitized by Google

lentenzahlen berechnet, unrichtig ausgefallen ist, und dafs es mit seiner Berichtigung der wahren Zusammensetzung in gröfsere Uebereinstimmung kommt.

Die Hippursäure ist nach der ersten Angabe zusammengesetzt aus:

			in 100 Th.
1 At.	Stickstoff	14	7,291
20 »	Kohlenstoff	120	62,500
10 »	Wasserstoff	10	5,208
6 »	Sauerstoff	48	25,001
		192	100

Durch die S. 396 in Poggendorffs Annalen Bd. XVII. angeführte Analyse des Bleisalzes sind aber erhalten worden:

I. aus 1,042 hippursaurem Bleioxyd 0,502 schwefelsaures
II. » 0,500 » » 0,251 »
III. » 0,710 » » 0,345 »

Das Atomgewicht ist nach der ersten Analyse = 2860
nach II. = 2542
nach III. = 2505
Nach der Analyse des Kalksalzes . . . . . = 2465
Nach einer neuen Analyse des nämlichen Salzes = 2461
Mittel 2510,4

Berechnet man nach dieser Zahl die obige procentische Zusammensetzung und zwar nach den jetzt geltenden Atomgewichten, so erhält man:

			in 100 Th.
2 At.	Stickstoff	177,036	6,99
20 »	Kohlenstoff	1528,750	60,42
20 »	Wasserstoff	124,796	4,93
7 »	Sauerstoff	700,000	27,66
		2530,582	100

Die Verbrennung von reiner Hippursäure schien diese

Zusammensetzung vollständig zu bestätigen; es wurde nämlich erhalten von:

I.	0,584	Säure . .	1,272	Kohlensäure	und 0,267	Wasser
II.	0,504	»	1,111	»	» 0,231	»

Diese Analysen geben:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,423	60,958
Wasserstoff	5,082	5,090

Man weifs aber, dafs die Blei- und Kalksalze sehr vieler organischer Säuren eine gewisse Menge Wasser in chemischer Verbindung enthalten, welches durch Wärme nicht ausgetrieben werden kann, während alle bis jetzt untersuchte Silbersalze frei von Wasser sind. Das Atomgewicht der Hippursäure ist nun aus den ersten dieser Verbindungen ausgemittelt worden, es war möglich, dafs es eines Wassergehaltes wegen zu grofs ausgefallen ist. Dies hat mich denn zur Untersuchung des hippursauren Silberoxyds veranlafst. Man erhält dieses Salz sehr leicht durch Fällen einer warmen Auflösung von hippursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd. Nach dem Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer weichen, aus glänzenden Nadeln bestehenden Masse.

Durch Verbrennung des Salzes in einem Porcellantiegel wurde erhalten:

0,558	hippursaures	Silberoxyd	hinterliefsen	0,200 Metall
0,500	»	»	»	0,183 Silber
1,058	»	»	»	0,383

Daraus ergibt sich denn für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2279,..., welche, wie man leicht bemerkt, um 231,.... von dem früheren, aus dem Kalk und Bleisalz bestimmten, verschieden ist, aber diese Differenz entspricht genau 2 Atomen Wassers. Die Kohlenstoffbestimmung aus dem Silbersalz konnte allein über die Richtigkeit dieser neuen Zahl Aufschlufs geben.

0,722 Silbersalz, entsprechend 0,4411 Säure, gaben 0,945 Kohlensäure und 0,199 Wasser, entsprechend in 100 Theilen:

Kohlenstoff	60,102
Wasserstoff	5,012

Diese Verhältnisse stimmen mit dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff der krystallisirten Säure überein.

Wenn man nun die Menge Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet, welche 2279.. Säure, nämlich 1 Atomgewicht enthält, so ergibt sich, dafs 18 At. Kohlenstoff und 18 Wasserstoff zu ihrer Zusammensetzung gehören. Dieser Schlufs ist unabhängig von der relativen Stickstoffbestimmung; es ist klar, dafs er davon nicht geändert werden kann.

Nach meiner ersten Analyse enthält die Hippursäure 7,337 Stickstoff; ich habe versucht, den Stickstoff direct zu bestimmen, und wenn auch dieses Resultat nicht genau genannt werden kann, so wird es doch, die Zahl der Atome des Kohlenstoffs in der Säure genau bekannt, dazu beitragen, die Unsicherheit über die Zusammensetzung der Hippursäure zu beseitigen.

0,400 Grm. Hippursäure gaben bei 20° und 27″, 5‴ — 30 C. C. mit Feuchtigkeit gesättigtes Stickgas,

0,4125 Grm. Hippursäure gaben bei 26,4° und 27″, 6‴ — 32 C. C. mit Feuchtigkeit gesättigtes Stickgas.

Die eine Analyse gibt 8,42, die andere 8,62 pCt. Stickstoff. Auf 2279 ... d. h. auf 1 Atomgewicht Hippursäure, so wie es die Analyse des Silbersalzes gegeben hat, enthält sie 2,18 Atome Stickstoff; dieses Resultat reicht hin, um zu beweisen, dafs 2 Atome Stickstoff und zwar nicht mehr als zwei in der Säure enthalten sind. Die erste Analyse gibt genau zwei Atome. Aus diesen Thatsachen ergeben sich nun für die wirkliche Zusammensetzung der Hippursäure folgende Verhältnisse:

Digitized by Google

2 At.	Stickstoff	177,036	7,816
18 »	Kohlenstoff	1375,866	60,742
10 »	Wasserstoff	112,316	4.959
6 »	Sauerstoff	600,000	26,483
		2265,218	100

Ueber die Zusammensetzung des Zimmtöls;

von

Dumas und *Peligot*.

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 11ten August (le tems vom 13. Aug.) wurden von Dumas und Peligot die Resultate einer Arbeit über das Zimmtöl mitgetheilt, welche sehr interessante Thatsachen geliefert hat.

Das Zimmtöl ist gelb, schwerer als Wasser und kocht über 250°, es verbindet sich Atom für Atom mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure und scheint gegen diese die Rolle einer Basis zu spielen, es verbindet sich übrigens auch in einem bestimmten Verhältnifs mit Ammoniak; durch Oxydation in Sauerstoffgas oder in der Luft verwandelt es sich in eine neue krystallinische Säure, welche sie Zimmtsäure nennen. Behandelt man es mit Salpetersäure in der Wärme, so wird es in Bittermandelöl verwandelt, welches selbst wieder in Benzoesäure übergeht. Mit chlorigsaurem Kalk bildet es benzoesauren Kalk, und mit Kalihydrat verwandelt es sich in Zimmtsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Dieses Oel scheint die Wasserstoffverbindung eines dem Benzoyl ähnlichen Radikals zu seyn; die genannten beiden Chemiker nennen es Cinnamyl, aber dieses Radikal besitzt nur eine geringe Beständigkeit und verwandelt sich sehr leicht in Benzoyl.

Die Formel des Zimmtöls ist $C_{18} H_{16} O_2$; die der Zimmtsäure ist $C_{18} H_{16} O_4$. Daraus geht hervor, dafs die letztere durch blofse Sauerstoffaufnahme aus dem Oel entsteht, sie ist in allen ihren Beziehungen der Benzoesäure sehr ähnlich, bei ihrer Verwandlung in letztere durch chlorigsauren Kalk und Salpetersäure wird neben der Benzoesäure Ameisensäure gebildet.

Die Wirkung des Chlors auf das Zimmtöl ist zusammengesetzter.

Endlich haben die Obigen die Hippursäure *) analysirt, welche in ihrer Zusammensetzung der Zimmtsäure ähnlich ist.

Beobachtungen über die Zusammensetzung der fetten Körper;

von

M. L. R. Le Canu.

Man nimmt allgemein an, die meisten fetten Körper thierischen oder vegetabilischen Ursprungs, als: Fett, Hammelstalg, Olivenöl etc., hätten im Wesentlichen einerlei chemische Zusammensetzung, und seyen untereinander nur durch den gröfseren oder geringeren Gehalt an fester Materie verschieden. Wenn man jedoch diese Substanzen vergleichungs-

*) In Beziehung auf die Analyse der Hippursäure bemerke ich auf den Wunsch von Prof. Liebig, dafs mir seine neue Analyse der nämlichen Säure den 5ten August zugekommen ist. Das Resultat der Zerlegung der Herren Dumas und Peligot ist uns bis diesen Augenblick (den 18. Aug.) noch unbekannt.

Geiger.

Digitized by Google

weise mit Aether behandelt, so bemerkt man bald sehr deutlich ausgesprochene Verschiedenheiten.

Das Olivenöl löst sich z. B. bei + 15° in 1½ Theilen Aether vollständig auf, während unter denselben Umständen mehr als 60 Theile nöthig sind, um ein Theil Hammelstalg aufzulösen. Dafs diese Verschiedenheit, wie man glauben könnte, nicht blos einem geringeren Gehalt an flüssiger Materie des angewendeten Oels zuzuschreiben ist, sieht man an der Aehnlichkeit der Resultate, wenn man Kokosbutter oder Cacaobutter mit Aether behandelt, welche sich hinsichtlich ihrer Consistenz den thierischen Fetten sehr nähern, oder endlich, wenn man den festen Theil des Olivenöls selbst nimmt.

Diese Thatsache, welche ich vorigen Sommer fand, als ich mich damit beschäftigte ein schnell auszuführendes und leicht anwendbares Mittel zur Unterscheidung des Fettes von einem Gemisch von Oel und Wachs aufzusuchen, führte mich zu Beobachtungen, die ich einer Bekanntmachung werth halte, da ich dadurch zu beweisen hoffe, dafs die chemische Zusammensetzung der fetten Körper nicht eben so ist, wie man sie seither annehmen mufste.

Vermischt man geschmolzenes Hammelstalg nach und nach unter starkem Umschütteln mit gleichen Theilen Aether und preſst die nach dem Erkalten Fettconsistenz besitzende Masse aus, so erhält man als Rückstand eine feste weifse, geruch- und geschmacklose Masse, die im Aeufseren sehr dem Stearin des Herrn Chevreul gleicht, allein ihren chemischen Eigenschaften nach sehr davon verschieden ist.

Von Aether abgeschieden und ausgepreſst stellt sie kleine perlmutterartige, wie Wallrathfett oder Talgsäure glänzende Blättchen dar, was mit dem Stearin des Herrn Chevreul nie der Fall ist. Nach dem Schmelzen stellt sie eine Masse ohne krystallinische Textur dar, ist halbdurchsichtig wie Wachs,

allein viel leichter brüchig, denn man kann sie zu Pulver reiben. Ein Thermometer, welches man in die geschmolzene Masse taucht, fällt um eine gewisse Anzahl Grade, steigt aber wieder, so wie die Masse wieder vollkommen fest wird. Bei einem ersten Versuch stieg die Quecksilbersäule auf + 54,5
bei einem 2ten auf 54,0
bei einem 3ten auf 53,0
bei einem 4ten auf 53,5

Stärker erhitzt fängt sie an zu sieden und gibt, ohne sich merklich zu färben, ein festes Product, ähnlich dem von Herrn Bussy und mir durch Destillation des Fetts und des Talgs erhaltenen, jedoch fester. Durch Auspressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus eine bei 65° schmelzende Säure, was nach Herrn Chevreul ein sicheres Kennzeichen der Talgsäure ist.

Herr Bussy und ich glaubten in unsern Untersuchungen über die Destillation des Fetts und des Talgs behaupten zu dürfen, dafs sich hierbei keine Talgsäure bilde. Die Gegenwart eines fremden Körpers maskirte wahrscheinlich deren Anwesenheit; denn alles läfst schliefsen, dafs sie sich dort eben so gut bilden müsse, als bei der Destillation des Körpers, womit wir uns so eben beschäftigen.

Alkohol von 36° Beaumé und stärkerer von 97° des Gay-Lussac'schen Centesimal-Alkoholometers lösen die Materie nur in der Wärme merklich auf, lassen sie aber beim Erkalten fast gänzlich in Gestalt weifser Flocken wieder fallen. Siedender Aether löst sehr viel davon auf; allein bei + 15° enthält derselbe nur noch $^1/_{225}$ seines Gewichts davon. Concentrirte Aetzkalilauge löst sie in der Wärme auf und bildet damit eine wahre, in Alkohol und Wasser lösliche Seife.

Zersetzt man die wässerige Lösung dieser Seife durch Chlorwasserstoffsäure, löst die an der Oberfläche des erkalteten Wassers schwimmende erstarrte Materie in heifsem an-

Digitized by Google

gesäuertem Alkohol auf, um sie von den letzten Theilen des Alkali's zu trennen, schlägt sie mit Wasser nieder und wäscht sie so lange aus, bis das Waschwasser weder Lackmuspapier röthet, noch das salpetersaure Silberoxyd trübt; so findet man, dafs die fette Materie, deren Gewicht nach dem Trocknen im Wasserbade nur noch 0,9686 der angewandten Materie beträgt, ganz ihre Natur verändert hat.

Sie ist in kaltem Aether auflöslich geworden, löst sich sehr leicht in heifsem Alkohol, welchem sie saure Reaction ertheilt, schmilzt bei + 64°; sie hat mit einem Wort die hauptsächlichsten Eigenschaften der Talgsäure erhalten, mit dem geringen Unterschied, dafs sie etwas leichter schmilzt. Durch Umkrystallisation mit Alkohol steigt zwar ihr Schmelzpunkt um 2 Grade, allein höher liefs sich derselbe nicht bringen. Nach Herrn Chevreul schmilzt die Talgsäure bei + 70°. Woher diese Verschiedenheit kommt, weifs ich durchaus nicht, und will mich darauf beschränken, es als ein sonderbares Zusammentreffen anzuführen, dafs Herr Bussy in dem Laufe wichtiger Untersuchungen, womit er gegenwärtig beschäftigt ist, seinerseits auch niemals eine Talgsäure darstellen konnte, welche bei einer höheren Temperatur als 66° schmilzt.

In der sauren, von der Zersetzung der Seife herrührenden Flüssigkeit findet man durch Abdampfen derselben, nachdem sie mit kohlensaurem Natron gesättigt worden, um die Wirkung des vorhandenen Säureüberschusses aufzuheben, und Ausziehen des erhaltenen Rückstandes mit concentrirtem Alkohol eine gewisse Quantität Glycerin (ungefähr 8 pCt.). *)

*) Die vollkommene Unlöslichkeit des Products von der Zersetzung der Seife in kaltem Aether schien mir sicherer, als dessen Löslichkeit in siedendem Alkohol die gänzliche Umänderung der neutralen fetten Materie in eine saure anzuzeigen. Ich bemerkte in der That zweimal, dafs eine beträchtliche Quantität der

Digitized by Google

Die unter der Leitung des Herrn Dumas ausgeführte Elementaranalyse der Substanz gab von 0,360 derselben:

1,009 Kohlensäure 0,396 Wasser	in 100 Theilen	=	77,55 Kohlenstoff 12,17 Wasserstoff 10,28 Sauerstoff

Da aber die Materie sehr schwer zu verbrennen war, so wiederholte man die Analyse mit der Vorsicht, die Verbrennung langsamer vor sich gehen zu lassen. Die Resultate fielen zwar wenig verschieden von denen der ersten Analyse aus, da aber die Verbrennung vollkommen war, sind die der letzteren Analyse doch als die richtigeren zu betrachten.

0,300 Materie gaben 0,846 Kohlensäure und 0,336 Wasser, demnach für 100 Theile:

78,029 Kohlenstoff
12,387 Wasserstoff
9,584 Sauerstoff

---

neutralen, vielleicht etwas veränderten, allein gewifs nicht in Säure verwandelten Materie sich in heifsem Alkohol auflöste, ohne Zweifel durch Vermittelung der sie begleitenden Materie, während kalter Aether die Abscheidung möglich machte. Vermittelst kaltem Aether kann man aufserdem noch leicht in demselben Product die Gegenwart eines basisch talgsauren Salzes nachweisen, welches sich darin noch weniger leicht, als in siedendem Alkohol auflöst. Ich lege besonderen Werth auf diesen Punkt, weil man sich kaum einen Begriff von der Hartnäckigkeit machen kann, mit welcher die fette Materie das Alkali zurückhält, oder vielmehr von der Schwierigkeit die letzten Portionen Alkali abzuscheiden, wenn man die wässerige Lösung der Seife mit Chlorwasserstoff- oder einer andern Säure zersetzt. Die fette Materie schützt die letzten Antheile des talgsauren Salzes vor der zerlegenden Wirkung der Säure, und ich habe deshalb das oben angegebene Mittel, die Materie in angesäuertem Alkohol siedend aufzulösen, am besten gefunden, weil dadurch die Berührung der Säure mit dem seifigen Salze ungleich vollständiger ist.

Auf Atome berechnet geben diese Resultate die folgende Formel:

C	146	=	5586	= 78,02
H	140	=	875	= 12,20
O	7	=	700	= 9,78
			7161	100,00

Nach dieser Formel kann man die Materie als eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Talgsäure mit 1 At. wasserfreien Glycerins betrachten: (C 140 H 134 O 5) + (C 6 H 6 O 2).*) Man kann demnach annehmen, dafs in derselben der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in einem solchen Mengenverhältnifs zu einander stehen, dafs sie sich unter gewissen Einflüssen gänzlich in Talgsäure und Glycerin verwandeln könne. Vielleicht ist sie im natürlichen Zustande selbst eine besondere Verbindung, in welcher das Glycerin der Säure gegenüber die Rolle einer Basis spielt und genau so viel Sauerstoff enthält, als die Oxyde in den neutralen talgsauren Salzen.

Aus diesen Betrachtungen, welche durch das Experiment bestätigt sind, denn dasselbe beweist die Verwandlung der ursprünglichen Materie in 0,9688 der angewandten Menge ziemlich reiner Talgsäure einerseits und in circa 8 pCt. Glycerinhydrat anderseits, lassen sich, wie es mir scheint, noch die folgenden Schlüsse ziehen.

1) Die Talgsäure, so wie sie von Herrn Chevreul, allein ohne dafs er sichere Beweise dafür geben konnte, angenommen wurde, ist im Seifenbildungsprocefs das einzige saure Product eines der unmittelbaren Bestandtheile der Fette,

*) Es ist hier für die Talgsäure die nach den Analysen des Herrn Chevreul von Herrn Berzelius corrigirte Formel angenommen, nach welcher 1 At. weniger in der Säure enthalten ist, als es Hr. Chevreul annimmt.

so wie sehr wahrscheinlich die Oelsäure auch das einzige saure Product eines andern Stoffes ist. Mit der Buttersäure, Capronsäure und Caprinsäure möchte es ebenso seyn.

2) Im Seifenbildungsprocefs beschränkt sich die Wirkung der Alkalien, je nachdem man diese oder jene Hypothese hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung der unmittelbaren Bestandtheile der fetten Körper annimmt, darauf, in dem einen Falle auf Unkosten des gröfsten Theils ihres Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs eine fette Säure zu erzeugen, während der Rest ihres Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs sich in andern Verhältnissen zur Bildung des Glycerins vereinigen; in dem andern Falle, das fertig gebildete Glycerin blos abzuscheiden, vermöge ihrer gröfseren Verwandtschaft zu der Säure, welche dasselbe sättigte.

Aus ähnlichen Gründen könnte man annehmen, dafs bei der Destillation der gröfste Theil der Elemente der fetten Stoffe sich zu flüchtigen Säuren vereinige, während der andere Theil, nachdem er vielleicht zu einer gewissen Zeit Glycerin gebildet hatte, zerfalle und feste, flüssige und gasförmige Verbindungen bilde, welche man gleichzeitig mit der Talgsäure erhält. Oder wenn man die zweite Hypothese vorzieht, könnte man annehmen, dafs sich bei der Destillation die schon fertig gebildeten flüchtigen Säuren einfach von dem Glycerin trennen, wie dies bei mehreren Verbindungen, wovon der eine Bestandtheil flüchtig, der andere nicht flüchtig ist, stattfindet.

Diese Schlüsse, welche gröfstentheils nur die seit langer Zeit von Herrn Chevreul ausgesprochenen Ideen wiedergeben, sind alle auf die Analysen der Talgsäure und des Glycerins gegründet, so wie sie von diesem geschickten Chemiker gegeben worden sind. Diese Analysen wurden zu einer Zeit angestellt, wo die hierzu nöthigen Mittel noch nicht so leicht ausführbar waren, als sie es seither geworden sind, und den-

Digitized by

noch sind sie so bewundernswürdig genau, dafs ihr Urheber im Voraus die wahre Zusammensetzung eines Körpers bestimmen konnte, der für ihn noch nicht existirte. Ich meine hier das reine Stearin, denn wir werden sogleich sehen, dafs die Materie, welcher Herr Chevreul diesen Namen gegeben hat, kein wirklicher unmittelbarer organischer Grundstoff zu seyn scheint.

Die Materie, deren vorzüglichste Eigenschaften ich so eben beschrieben habe, macht reichlich 1/5 des Hammelstalgs aus; sie findet sich auch, obgleich in geringerer Menge, in dem Schmalz, dem Kalbstalg und sehr wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs. Das Menschenfett, welchem Herr Chevreul eine besondere Natur zuschreibt, weil es bei der Verseifung keine Talgsäure gibt, enthält eine perlmutterartige, wenig oder gar nicht in kaltem Aether lösliche Substanz, allein die Zeit erlaubte mir nicht, sie hinlänglich genau zu studiren, um mich über deren Natur aussprechen zu können.

Aus der Butter konnte ich wegen einer, vielleicht hinlänglich durch deren besondern Ursprung erklärten Anomalie keine den vorhergehenden analoge Materie abscheiden. Sie unterscheidet sich in dieser Hinsicht gänzlich von den seither von mir untersuchten thierischen Fetten und nähert sich im Gegentheil den vegetabilischen Fetten.

Es ist übrigens nichts leichter, als die perlmutterartige Materie der Fette rein darzustellen, denn man darf nur die auf Leinwand gesammelte, stark ausgepreſste, in kaltem Aether unlösliche Materie des Hammelstalgs in siedendem Aether auflösen und sie so lange umkrystallisiren, bis ihr Schmelzpunkt constant erhalten wird, oder bis die ätherische Mutterlauge beim Abdampfen einen bei + 62° schmelzenden Rückstand gibt.

Weiter oben gab ich an, die von dem Hrn. Chevreul Stearin genannte Materie scheine mir kein wirklicher orga-

Digitized by Google

nischer Grundstoff zu seyn. Die geringe Löslichkeit der perlmutterartigen Materie des Hammelstalgs in kaltem Alkohol liefs dies allein schon vermuthen; allein die nachfolgenden Versuche scheinen mir es hinreichend zu beweisen.

31 Grammen bei + 48° schmelzenden Hammelstalgs behandelte ich in verschiedenen Malen mit 3 siedenden Alkohols von 36°. Der gröfseste Theil des Talgs (25 Grm.) blieb ungelöst, während sich die übrigen 6 Grm. auflösten und sich beim Wiedererkalten der Flüssigkeit in Gestalt weifser schmieriger Flocken gröfstentheils absetzten. Ich sammelte sie auf Leinwand, prefste stark aus und erhitzte endlich im Wasserbade, um den anhängenden Alkohol zu entfernen. Das erhaltene Product schmolz bei + 49°, war also nur um 1° weniger schmelzbar geworden, als die angewandte Materie. Durch Behandlung mit kaltem Aether liefs es sich in 2 Theile scheiden, wovon der eine die geringere Menge betragende durschscheinend, matt, und in kaltem Aether sehr löslich war, der andere die gröfsere Menge betragende sich aber nur wenig oder gar nicht in kaltem, sehr leicht aber in siedendem Aether löste, woraus er beim Erkalten in Gestalt kleiner glimmerartiger Blättchen niederfiel, welche sich leicht für die beschriebene perlmutterartige Materie erkennen liefsen.

Das Stearin, wie es Herr Braconnot in seiner an Thatsachen so reichen, leider zu wenig benutzten Abhandlung beschrieb, scheint mir hingegen vollkommen mit unserer perlmutterartigen Materie der Fette übereinzustimmen. Herr Braconnot sagt nämlich (Annales de chimie T. XCIII. p. 249 u. 264), dafs es bei + 49° R. (= 61,25° Cels.) schmelze und durch Behandlung mit Kali ein bei + 50° R. (62,5° Cels.) schmelzendes Fettwachs gebe. Ich mufs jedoch bemerken, dafs das sinnreiche Verfahren des Herrn Braconnot, nach welchem man ein Gemisch von Hammelstalg und Terpentinöl

zwischen ungeleimtem Papier auspreſst, nur dann ein reines Product liefert, wenn man das Talg mehrmals mit Terpentinöl behandelt. Noch besser ist es, die Materie zuletzt noch in siedendem Aether aufzulösen und daraus krystallisiren zu lassen, wodurch die letzten Theile fremder Fette und des noch darin enthaltenen Terpentinöls vollständiger entfernt werden können, als durch ein fortgesetztes Sieden, wodurch aufserdem das Product selbst verändert, wie auch etwas Terpentinöl verharzt werden kann.

Ich glaube nach diesem für die perlmutterartige Materie den Namen Stearin beibehalten zu müssen.

Wenn es aber Herrn Braconnot, hierin glücklicher als Herr Chevreul, gelang zuerst aus dem Ochsen- und Hammelstalg einen festen, ziemlich reinen, unmittelbaren Bestandtheil darzustellen, so scheint er doch nicht eine andere gleichfalls feste Materie bemerkt zu haben, welche sich gleichfalls in den Fetten befindet und die ich jetzt zu beschreiben versuchen will. Ich gestehe, dafs ich sie nicht so vollständig untersucht habe, als ich es gewünscht hätte; allein ich werde das Fehlende nachholen, sobald mir andere Beschäftigungen es erlauben. Jedoch glaube ich jetzt schon deren Existenz als eines von dem Stearin wohl unterschiedenen unmittelbaren Bestandtheils des Hammelstalgs, des Schmalzes und einiger andern thierischen Fette annehmen zu dürfen.

Zur Darstellung dieser neuen Materie wurden 3 verschiedene Methoden angewandt:

1) Man liefs die von der Behandlung des Hammelstalgs herrührenden ätherischen Flüssigkeiten freiwillig an der Luft verdampfen und sammelte, nachdem sich ein Theil der darin enthaltenen festen Materie abgesetzt hatte, die später erscheinenden Flocken auf Leinwand, preſste sie stark aus und erhitzte sie anhaltend im Wasserbade.

2) Man liefs die ätherische Flüssigkeit vollständig eindampfen, preſste den erhaltenen Rückstand zu wiederholten Malen zwischen Fliefspapier und theilte ihn in 2 Theile: Der eine Theil ward nach dem Verfahren des Herrn Chevreul mit Alkohol behandelt, der andere nach Herrn Braconnot's Methode mit Terpentinöl gemischt und von neuem ausgepreſst. Die nach der letzten Methode erhaltene Materie löste ich in kaltem Aether auf und schied einen Theil davon durch Abdampfen aus, um wo möglich die Trennung von dem flüssigen Theil noch vollständiger zu bewirken. Die Materie fiel nach allen diesen Methoden ziemlich identisch aus.

Sie schmilzt viel leichter als das Stearin, denn sie schmilzt schon bei + 47°, während das Stearin erst bei + 62° schmilzt. Gegen heifsen oder kalten Alkohol verhält sie sich ungefähr gleich wie letzteres, allein in Aether löst sie sich in viel gröfserer Menge. 2 Grm. dieser Materie bilden mit 5 Grm. Aether bei + 18° eine vollkommene Auflösung. Bei 2 Grm. Materie auf 10 Grm. Aether war die Auflösung bei + 16° vollständig und trübte sich erst bei + 12°.

Aetzkali verwandelt sie zum Theil in Glycerin, zum Theil in eine saure, fast gänzlich aus bei + 66° schmelzenden Säure bestehende Masse.

Da der gefundene Beweis von der gänzlichen Verwandlung des Stearins in Talgsäure unter ähnlichen Umständen, wie auch die von Herrn Chevreul ausgesprochene Meinung von der Gegenwart einer von der Talgsäure verschiedenen Säure in den Seifen der thierischen Fette nothwendig auf den Gedanken bringen mufste, dafs aus der neuen Materie Margarinsäure entstanden sey, so stellte ich in dieser Hinsicht zu 3 verschiedenen Malen Versuche an, fand aber immer Talgsäure in dem Product der Zersetzung ihrer Seife.

Obgleich dieses Resultat einer zu folgerechten Meinung,

als dafs dadurch nicht neue Untersuchungen veranlafst werden sollten, widerspricht, darf es uns doch nicht wundern, wenn wir bedenken, dafs das von allen bekannten unmittelbaren Producten der Fette so wesentlich verschiedene Wallrathfett auch, sowohl bei der Destillation, als bei der Verseifung, identische Säuren geben kann.

Die Talgsäure und Margarinsäure sind aufserdem so sehr analog; ihr beinahe einziger Unterschied, das Schmelzen der einen bei + 70°, und der andern bei 60°, kann so leicht durch die Gegenwart der geringsten Menge eines fremden Körpers verändert werden, dafs es sehr schwierig ist, sie nicht mit einander zu verwechseln, und ohne der so wohlverdienten Autorität des Herrn Chevreul zu nahe zu treten, wird man manchmal geneigt, sie für Varietäten eines und desselben Körpers zu halten.

Dächte jemand, dafs das bei 48° schmelzende und ungefähr in seinem doppelten Gewichte kalten Aethers auflösliche Product der Fette ein bloſses Gemenge seyn könnte, so würde ich zuerst entgegensetzen, dafs sein Schmelzpunkt constant bleibt, man also eine wenig wahrscheinliche Verbindungskraft annehmen müfste, welche die das Gemisch bildende Materie zusammenhielte; und hernach, dafs das Olein so wenig die Auflöslichkeit der perlmutterartigen Materie in Aether vermehrt, dafs man letztere leicht in künstlichen Gemischen wiederfinden kann, welche nur $^1/_{10}$ und selbst nur $^1/_{100}$ davon enthalten. Löse man z. B. 0,2 Gr. der Materie in 20 Gr. heifsen Mandelöls auf und gieſse, nachdem die Auflösung vollkommen erkaltet ist, 35 Gr. Aether hinzu, so wird sich sogleich das Gemisch trüben und weifse Flocken absetzen, welche alle Eigenschaften der perlmutterartigen Materie besitzen. Unter denselben Umständen trübt sich ein Gemisch von Mandelöl und Aether nicht.

Die Existenz einer zweiten festen Materie, als eines unmittelbaren Bestandtheils des Schmalzes, Hammelstalgs und ähnlicher Körper, scheint mir demnach angenommen werden zu müssen, obgleich ich gestehe, dafs noch neue Untersuchungen angestellt werden müssen, um ihre elementare Zusammensetzung auszumitteln und dadurch die Veränderungen zu erklären, welche sie durch die Einwirkung der Alkalien erleidet.

Die feste Materie mehrerer Oele vegetabilischen Ursprungs und vorzüglich die des Olivenöls theilt mit der so eben beschriebanen Materie die Eigenschaft, sich fast in allen Verhältnissen kalten Aethers aufzulösen, wodurch sich leicht die oben angegebene Verschiedenheit der fetten Körper thierischen Ursprungs von denen vegetabilischen Ursprungs bei der vergleichenden Behandlung mit Aether ergibt. Allein die Identität ist nicht vollkommen, denn wenn die eine bei + 48° schmilzt, so schmilzt die andere bei + 28°; liefert die eine bei der Verseifung ein bei + 66° schmelzendes Product, welches man für identisch mit der Talgsäure halten kann, so liefert die andere im Gegentheil eine bei + 59° schmelzende Säure, deren Schmelzpunkt sich durch Umkrystallisiren nicht merklich heben läfst.

Mit Unrecht würde man demnach behaupten, dafs die Oele vegetabilischen Ursprungs sich von den thierischen Fetten nur durch die Gegenwart der perlmutterartigen Materie (Stearin) in den letzteren unterscheiden. Durch neue Untersuchungen dürfte diese Materie in einer gewissen Anzahl vegetabilischer Oele gefunden werden, denn der bei der Butter beobachteten Anomalie entgegen und gleichsam um die nach anscheinenden Analogien gebildeten Schlüsse zu widerlegen, scheint die feste Muskatbutter ihre unvollkommene Löslichkeit in Aether einer der im Hammelstalg gefundenen ähnlichen Materie zu

Digitized by Google

verdanken. Diese unvollkommene Löslichkeit ist schon von Schrader angegeben worden, und ich hatte auch Gelegenheit, mich von der Richtigkeit dieser Angabe zu überzeugen.

Versuchen wir nun die im Laufe dieser Abhandlung berichteten Thatsachen zusammenzustellen, so finden wir:

1) Dafs sie alle die Ansichten verändern, welche man bis jetzt von der chemischen Zusammensetzung der fetten Körper hatte, so dafs man jetzt zwischen den meisten Fetten thierischen Ursprungs und den meisten vegetabilischen Ursprungs wesentliche Verschiedenheiten annehmen mufs.

2) Dafs wenn die fetten Körper vegetabilischen Ursprungs, wie man es seit langer Zeit annahm, nur einen flüssigen und einen festen Stoff in verschiedenen Verhältnissen gemischt enthalten, die fetten Körper thierischen Ursprungs aufser einem flüssigen Stoff wenigstens zwei feste Stoffe enthalten, wovon der leichter schmelzbare und in Aether leichter lösliche dem festen Stoffe der vegetabilischen Oele zu entsprechen scheint. — Es sind diese beiden Stoffe, welche mit einander gemischt das mit Alkohol dargestellte Stearin zu bilden scheinen. Der erste weniger schmelzbare mufs in Zukunft den Namen Stearin behalten, und der andere einen besonderen Namen bekommen, wofür man Margarin nehmen könnte, indem man dabei den Unterschied des Margarins der Fette von dem der Oele im Auge behielte, welche zwar mit einander analog, aber dennoch nicht identisch sind.

3) Dafs unter den Fetten thierischen Ursprungs die Butter und unter den Fetten vegetabilischen Ursprungs die Muskatbutter schon eine Ausnahme von der allgemeinen Regel machen, indem sich die erste den vegetabilischen Oelen, die zweite den thierischen Fetten nähert.

4) Dafs die vollkommene Verwandlung des reinen Stearins durch Alkalien in Talgsäure und Glycerin durch das Experiment bewiesen ist, und dafs aus der Elementaranalyse zur Vereinfachung der Seifenbildungstheorie hervorgeht, dafs man das Stearin als aus wasserfreier Talgsäure und wasserfreiem Glycerin bestehend ansehen kann.

Zum Schlusse dieser Abhandlung will ich noch besonders darauf aufmerksam machen, dafs wir jetzt der Möglichkeit der directen Abscheidung des unveränderten Stearins aus den Fetten im Grofsen näher gekommen seyn dürften. Die Industrie dürfte bald die nöthigen Mittel finden, diese Materie auf solche Weise darzustellen, dafs sie das Wachs ersetzen könnte.

(Auszug a. d. Annales de chimie et de physique Bd. 55. S. 192.)

Ueber die Destillation des benzoesauren Kalks;

von

Eugene Peligot.

Der Akademie der Wissenschaften in Paris mitgetheilt d. 19. Mai 1834.

Seit Dumas und Liebig die wahre Natur des Essiggeistes kennen lehrten, hat sich die Aufmerksamkeit der Chemiker, angeregt durch die Art der Bildung dieser merkwürdigen Substanz, auf Veränderungen ähnlicher Art, denen die organischen Säuren, frei oder an Basen gebunden, in erhöhter Temperatur unterliegen, hingeleitet.

So hat in der letzten Zeit Herr Bussy gezeigt, dafs die fetten Säuren, mit Kalk destillirt, zur Entstehung von Kohlensäure auf der einen und zur Bildung von neuen Producten auf der andern Seite Veranlassung geben. Die Zusammensetzung der letzteren Substanzen ist so, dafs sie die des an-

gewandten Körpers wie in einer gewissen Portion Kohlensäure darstellt, die Kohlensäure bleibt bei der Base zurück.

Neuerlichst hat ferner Herr Pelouze bei der Gallus- und Pyrogallussäure ganz ähnliche Modificationen beobachtet, er hat diese Zersetzung unter einem ganz allgemeinen Gesichtspunkt zusammengefafst und ist durch die Prüfung der bekannten Thatsachen zu dem Schlusse geführt worden, dafs diese Art der Zersetzung sich auf alle organische Säuren erstreckt, welche bei der trockenen Destillation Producte von bestimmter Zusammensetzung liefern.

Herr Mitscherlich hat zuletzt in Deutschland eine Abhandlung bekannt gemacht, in welcher er festzustellen sucht, dafs bei der Destillation von krystallisirter Benzoesäure mit 3 Th. Kalkhydrat ein ölartiger Körper erhalten wird, aus welchem, wenn seiner Zusammensetzung die Kohlensäure hinzugefügt wird, die beim Kalk zurückbleibt, genau die der Benzoesäure wieder hervorgeht. Er hat dieser Substanz den Namen Benzin (Benzol) gegeben, und bei dem erwähnten Versuch kein anderes Product erhalten.

Die hauptsächlichsten Resultate der gegenwärtigen Abhandlung waren schon bekannt gemacht, ehe die Arbeit von Herrn Mitscherlich im Druck erschien; es ist deshalb keineswegs als ein Meinungsstreit zu betrachten, wenn ich mich mit diesem ausgezeichneten Chemiker auf einerlei Feld befinde. Man wird überdies sehen, dafs die Verschiedenheit der Ansichten, zu denen wir über diese Zersetzung gelangt sind, hauptsächlich darin begründet liegt, dafs der Ausgangspunkt unserer Versuche wesentlich ein anderer war; während ich den krystallisirten benzoesauren Kalk anwandte, unterwarf Herr Mitscherlich seinen Versuchen ein Gemenge von krystallisirter Benzoesäure mit Kalk und zwar letzteren im grofsen Ueberschufs. Von dieser Art die Versuche anzustellen hängt nun in dem ersteren Fall die Bildung von mehreren Pro-

ducten und in dem letztern die Bildung von nur einem einzigen ab.

Wie dem auch seyn mag, die Destillationsproducte des benzoesauren Kalks stellen sich in den ersten Rang der Pyrogensubstanzen, welche man jetzt als wohl unterschieden und bestimmt betrachten kann. Man wird aber im Verlaufe dieser Abhandlung sehen, dafs sie im Besonderen eine Verwickelung darbieten, von welcher man noch kein Beispiel kennt, und diese Verwickelung, weit entfernt der Schärfe und Bestimmtheit der Resultate entgegenzutreten, erlaubt im Gegentheil die Zersetzung der Benzoesäure in allen ihren Phrasen aufzuklären.

Wenn man krystallisirten benzoesauren Kalk der Destillation unterwirft, so bildet sich bei etwa 300° eine braune ölige Materie, welche schwerer ist als Wasser; im Rückstande bleibt kohlensaurer Kalk.

Diese ölige Substanz ist ein Gemenge von mehreren Substanzen, wohl von einander unterschieden durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften. Es ist leicht, sie von einander zu trennen, und ihre vergleichende Untersuchung stellt aufs klarste die Rolle heraus, welche jede von ihnen im Besonderen bei der Zersetzung des ursprünglichen Körpers, der Benzoesäure, spielt.

Um sie von einander zu scheiden, rectificirt man das rohe Oel im Wasserbad. Es geht ein klares farbloses Oel über, welches leichter als Wasser und von erfrischendem Geruch ist, der etwas an bittere Mandeln erinnert; dieses Oel kocht bei 82°; ich werde später auf seine Eigenschaften und Zusammensetzung zurückkommen.

Wenn man die Destillation auf freiem Feuer fortsetzt, so erhält man zuerst Wasser und ein zweites Oel, welches erst bei etwa 280° siedet.

Dieses Oel behält meistens eine weifse, feste, krystalli-

nische Substanz in Auflösung, welche mit ihm übergeht und beim Erkalten theilweise krystallisirt. Diese dritte feste Substanz ist Naphthalin.

Wenn man dieses Oel einer Kälte von 20° aussetzt, so trübt es sich, bekommt das Ansehen einer Emulsion und scheidet sich in zwei Schichten. Das Oel, welches auf der unteren Schicht schwimmt, kann als rein betrachtet werden. Ich werde diesen Körper Benzon, seiner Analogie wegen mit Margaron, Aceton (Essiggeist), nennen.

Das Benzon ist das hauptsächlichste Product der trockenen Destillation benzoesaurer Salze. Es ist wahrscheinlich, dafs es nur allein erzeugt werden würde, wenn es gelänge die zu seiner Bildung bestimmte Temperatur nicht zu überschreiten, oder wenn man ein vollkommen wasserfreies benzoesaures Salz destillirte.

Die Analyse dieser Substanz, auf die bekannte Art angestellt, lieferte:

0,461 Substanz . . 1,452 Kohlensäure und 0,233 Wasser
0,418 » 1,325 » » 0,218 »

Dies gibt für 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	87,1	87,6
Wasserstoff	5,6	5,7
Sauerstoff	7,3	6,7

entsprechend der Formel

		in 100
13 C	994,7	86,5
10 H	62,5	5,4
O	100,0	8,1

Wenn man nun von $14C + 10H + 3O + CaO$ abzieht 1 At. kohlens. Kalk $= C + 2O + CaO$ so bleibt

$13C + 10H + O$ d. h. genau die Zusammensetzung des Benzons.

Diese Zersetzung ist in allen Punkten der des essigsauren Kalks unter denselben Umständen ähnlich. Bei diesem entsteht Essiggeist (Aceton), und das Benzon ist der Benzoegeist der Benzoesäure.

Ich gehe zur Beschreibung der auffallendsten Eigenschaften dieses Körpers über.

Das Benzon ist ein ziemlich dickflüssiges Oel, im reinen Zustande farblos, gewöhnlich aber von einer schwachen Ambrafarbe; sein Geruch, obgleich er nicht ganz genau charakterisirbar ist, besitzt etwas empyreumatisches, ist aber nicht unangenehm; es ist leichter als Wasser; sein Siedepunkt liegt über 250°, also höher als der Kochpunkt der Benzoesäure; daher kommt es auch, dafs man, um die benzoesauren Salze zu zerlegen, eine hohe Temperatur anwenden mufs.

Das Benzon scheint durch Salpetersäure und Kalihydrat nicht angegriffen zu werden; Schwefelsäure färbt es braun, selbst in der Kälte, und zerlegt es vollständig.

Mit Chlor bei gewöhnlichem Tageslichte in Berührung gibt es Veranlassung zur Entstehung von Salzsäure und einem neuen krystallisirbaren Product, welches ich zum Gegenstande besonderer Versuche nehmen werde.

Das erhaltene Naphthalin läfst sich durch Pressen zwischen Druckpapier und nachfolgender Sublimation von dem Benzon vollkommen befreien; seine Eigenschaften sind zu bekannt, als dafs ich sie hier aufzählen sollte, ich begnüge mich, diejenigen hervorzuheben, welche seine völlige Identität mit dem aus Steinkohlentheer aufser allem Zweifel stellen.

Dieses Naphthalin ist vollkommen weifs, schmelzbar bei 78° und kommt bei 210° ins Sieden, es krystallisirt in rhomboidischen Blättern. Ich hatte diese Eigenschaften gefunden ehe ich erkannt hatte, dafs sie die nämlichen waren als die von Naphthalin aus Steinkohlen.

Seine Analyse gab folgende Resultate:

0,304 Substanz lieferten 1,030 Kohlensäure und 0,171 Wasser.

Dies gibt

Kohlenstoff	93,75
Wasserstoff	6,24
	100

entsprechend der Formel

5 At.	Kohlenstoff	382,6	93,86
4 »	Wasserstoff	25,0	6,14
		507,6	100

Ich habe kaum zu erwähnen nöthig, dafs das aus benzoesaurem Kalk erhaltene Naphthalin keineswegs den unangenehmen Geruch wie das aus Steinkohlentheer besitzt; es behält den Geruch des Benzons, und dies scheint anzudeuten, dafs das Naphthalin ursprünglich ganz geruchlos ist, aber sehr hartnäckig den Geruch der Körper zurückbehält, mit denen es in Berührung gekommen war, ganz so wie die Benzoesäure den Geruch nach Vanille oder nach Pferdeharn besitzt, je nach den Materien, aus welchen sie dargestellt wurde.

Ich komme nun zu der dritten Substanz, die man durch Destillation des rohen Products im Wasserbade erhalten hat.

Es ist ein vollkommen klares und farbloses Oel, von grofser Flüssigkeit und leichter als Wasser; es besitzt einen frischen aromatischen Geruch und kocht bei etwa 82°.

Nachdem diese Substanz durch eine zweite Destillation ganz rein erhalten war, wurde es mit Kupferoxyd verbrannt; seiner grofsen Flüchtigkeit wegen wurde es in einer kleinen Glaskugel gewogen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,264 Substanz lieferten 0,185 Wasser u. 0,885 Kohlensäure
II. 0,504 » » 0,350 » » 1,698 »
III. 0,212 » » 0,150 » » 0,711 »

Berechnet man diese Zahlen auf 100 Substanz, so erhält man:

I.	II.	III.	
92,7	93,2	92,7	Kohlenstoff
7,7	7,7	7,8	Wasserstoff

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

3 At.	Kohlenstoff	229,36	92,45
3 »	Wasserstoff	18,78	7,55
		248,20	100

$C_3 H_3$ ist aber die Formel für eine von Faraday durch Compression des Oelgases erhaltene Kohlenwasserstoffverbindung (doppelt Kohlenwasserstoff). Die aus benzoesaurem Kalk erhaltene ist ferner ihren übrigen Eigenschaften nach mit Faraday's Product identisch. Wir werden es Benzol nennen.

Das Benzol einige Grade unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt, erstarrt zu einer sehr glänzenden, harten, zerbrechlichen, weifsen Masse.

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Alkalien scheinen keine Wirkung darauf zu haben.

Im Allgemeinen widersteht es der zersetzenden Wirkung der gewöhnlichen Verbindungen, aber von Salpetersäure und Chlor wird es angegriffen und verändert.

Wenn man eine kleine Quantität in eine mit trockenem oder feuchtem Chlorgas angefüllte Flasche bringt, so bemerkt man im Dunkeln keine sichtbare Veränderung; dem gewöhnlichen Tageslichte ausgesetzt, sieht man einige weifse Nebel sich bilden, welche eine gegenseitige Einwirkung, die aber bald zu Ende ist, anzuzeigen scheinen. Bringt man aber die Flasche in das Sonnenlicht, so wird sie sehr bald von dicken weifsen Dämpfen angefüllt, es entwickelt sich Wärme und in 5 Minuten ist alles Chlor verschwunden; die Flasche findet man inwendig mit durchsichtigen, zerreiblichen, vollkommen weifsen Krystallen bedeckt, im Fall das Chlor nicht im Ueberschufs vorhanden war.

Digitized by Google

Die Krystalle kann man durch Schütteln mit Wasser, in dem sie nicht auflöslich sind, leicht aus der Flasche herausbringen.

Ist Chlor im Ueberschufs zugegen, so sind die Producte verschieden. Es bilden sich zwar auch in diesem Fall die weifsen Krystalle, allein sie sind mit einer andern weichen, fadenziehenden, gelbrothen Materie umgeben, welche wahrscheinlich mehr Chlor enthält, als das krystallisirte Product. Es bildet sich hierbei sehr viel Chlorwasserstoffsäure.

Beide Substanzen lassen sich leicht durch Alkohol von einander trennen, aus welchem der krystallinische Körper bei dem Erkalten sich ausscheidet, während der andere gelöst bleibt.

Ich habe zwei Analysen dieser Krystalle angestellt, in der ersten war die Substanz lediglich zwischen Fliefspapier getrocknet, in der andern aber geschmolzen angewendet worden.

I. 0,314 Substanz lieferten 0,075 Wasser u. 0,292 Kohlensäure
II. 0,427 » » 0,077 » » 0,396 »

Das Chlor als Complement zu dem Kohlen- und Wasserstoff dieser Substanz berechnet, besteht sie aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	25,6	25,50
Wasserstoff	2,6	2,06
Chlor	71,8	72,44

und ihre Formel ist:

3 At.	Kohlenstoff	229,56	25,16
3 »	Wasserstoff	18,73	2,06
3 »	Chlor	663,96	72,78

Nach dieser Zusammensetzung ist es eine einfache Verbindung des doppelt Kohlenwasserstoffs mit Chlor, vergleichbar mit dem Oel des ölbildenden Gases, obwohl das Verhältnifs seiner Elemente dem Maafs und der Verdichtung nach nicht die nämlichen sind.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften dieser Verbindung sind folgende: sie ist in Wasser unauflöslich und wird davon nicht verändert; sie löst sich in Alkohol in der Wärme leichter als in der Kälte auf. In Aether ist sie leicht löslich, und durch Verdunstung desselben an der Luft krystallisirt sie daraus in schönen glänzenden Blättern. Sie schmilzt wie ein Oel; nachdem sie flüssig geworden, gesteht sie erst bei 50° wieder. Trotz dem ist sie in siedendem Wasser nur schwierig vollkommen zum Schmelzen zu bringen, was vielleicht von ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit herrührt. Bei 150° kommt sie ins Sieden und verflüchtigt sich ohne Rückstand; sie bekommt übrigens durch die Destillation einen Geruch nach Chlor und bittern Mandeln, was eine Zersetzung anzudeuten scheint.

Nachdem wir nun die Zusammensetzung und die Eigenschaften der drei Producte, welche die Zersetzung des benzoesauren Kalks in der Hitze liefert, kennen gelernt haben, will ich versuchen, ihr gleichzeitiges Entstehen unter diesen Umständen auf eine rationelle Weise zu erklären.

Der benzoesaure Kalk, als ganz frei von Wasser vorausgesetzt, ist zusammengesetzt nach der Formel $14C + 10H + 3O + CaO$, so liefert er bei der Destillation

Benzon . . . $= 13C + 10H + O$ und
kohlensauren Kalk $= C + 2O + CaO$

$14C + 10H + 3O + CaO$

Ich habe schon bemerkt, dafs sich das Benzon wahrscheinlich allein bilden würde, wenn die Zersetzung bei einer niedrigen Temperatur vor sich ginge, aber es gehört dazu Rothglühhitze, und da sich in dem Rückstande stets Kohle vorfindet, welche zersetzend auf den gebildeten kohlensauren Kalk wirken mufs, so kann man annehmen, dafs sich letzterer theilweise zersetzt und in ätzenden Kalk verwandelt wird.

Eine Portion Benzon findet sich deshalb bei einer hohen

Temperatur in Berührung mit ätzendem Kalk, und wird von diesem zerlegt in Kohlensäure und Naphthalin. Zieht man von dem doppelten Atomgewicht des Benzons

$= 26C + 20H + 2O$ 1 At. Kohlensäure ab $=$
$= C + 2O$ so bleiben 2 At. Naphthalin $=$
$= 25C + 20H$

Ich habe in dem Augenblick vorausgesetzt, dafs man ganz wasserfreien benzoesauren Kalk der trockenen Zersetzung unterworfen habe, man weifs aber, dafs dieses Salz, so wie viele Salze, welche durch organische Säuren gebildet sind, eine gewisse Portion Wasser enthält, das es selbst bei 200° nicht abgibt; ich habe überdies im Anfange bemerkt, dafs zu meinen Versuchen krystallisirter d. h. wasserhaltiger benzoesaurer Kalk gedient hat.

Wenn man auf dieses Salz, dessen Formel $14C + 12H + 4O + CaO$ ist, dieselbe Art von Zersetzung wie auf das wasserfreie verwendet, so mufs nach dem Abzug von 1 At. kohlensaurem Kalk zurückbleiben $13C + 12H + 2O$. Aber diese Substanz findet sich, wie das Benzon, in Berührung mit ätzendem Kalk und erleidet von diesem eine ähnliche Zersetzung; zieht man von

$13C + 12H + 2O$ 1 At. Kohlensäure ab $=$
$C + 2O$ so bleibt zurück

$12C + 12H$ genau die Formel für das Benzol.

Da nun der krystallisirte benzoesaure Kalk einem Gemenge von wasserfreiem mit wasserhaltigem Salz gleichgesetzt werden kann, so läfst sich die Ursache, warum in dem rohen Product der Destillation die drei beschriebenen Producte gleichzeitig auftreten, leicht einsehen. Denn

$14C + 10H + 3O + CaO =$
Benzon $= 13C + 10H + O$ und $CO_2 + CaO =$
$= 25C + 20H$ (Naphthalin) und $CO_2 + CaO$

Während $14C + 12H + 4\dot{O}_2 + CaO =$ ist

$= 13C + 12H + 2O + CO_2 + CaO =$

$= 12C + 24H$ (Benzol) und $CO_2 + CaO$

Ich hoffe, dafs diese Auslegung keinem Chemiker gezwungen erscheine; ich habe noch folgende Thatsache zu ihrer Stütze anzuführen.

1) Das Benzon gibt, mit gebranntem Kalk destillirt, Naphthalin und kohlensauren Kalk.
2) Durch Destillation von krystallisirter (wasserhaltiger) Benzoesäure mit Kalkhydrat im Ueberschufs erhält man nur allein Benzol, welches vollkommen rein ist, wie schon Herr Mitscherlich gefunden hat.

Ich habe ferner gesehen, dafs je nachdem man die Salze mehr oder weniger ausgetrocknet hat, man mehr oder weniger Naphthalin und Benzol erhält; so liefert der benzoesaure Baryt, welcher leichter als der benzoesaure Kalk getrocknet werden kann, unter denselben Umständen, wenn er nämlich krystallisirt ist, mehr Naphthalin als der letztere.

Endlich sah ich, dafs im Anfang der Destillation immer zuerst Benzon übergeht, welches bei 250° kocht, während das Benzol, das später kommt, schon bei 85° ins Sieden geräth, woraus die Art der Zersetzung deutlich genug hervorgeht. Der einzige Einwurf, welchen man meiner Meinung nach dieser Theorie entgegensetzen könnte, besteht darin, dafs ich das wasserhaltige Benzol, oder richtiger die Verbindung, deren Formel $13C + 12H + 2O$ ist, für sich nicht abgeschieden habe.

Man sieht aber leicht ein, dafs bei dieser hohen Temperatur dieser Körper nur wenig Bestand hat und dafs er in Berührung mit Aetzkalk augenblicklich in Benzon durch Verlust an Wasser zerfällt, oder in Benzol, indem er Kohlensäure verliert. Uebrigens lassen sich alle Erscheinungen er-

Digitized by Google

klären, ohne dafs die Entstehung dieser Verbindung gerade als nothwendig vorausgesetzt werden mufs, dann aber mufs Wasser bei Gegenwart von Benzon und ätzendem Kalk zerlegt werden, indem sich gleichzeitig Benzol und Kohlensäure bildet, was das Endresultat dieser Zersetzung ist.

Die merkwürdige Neigung des Benzons, zur Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen unter dem Einfluſs von überschüssigen Alkalien Veranlassung zu geben, läſst glauben, dafs diese Zersetzungsweise auch bei andern durch trockene Destillation erzeugten Körpern, welche Sauerstoff enthalten, stattfinden müsse, wenn sie auf diese Art behandelt werden.

Bemerkungen der Redaction zur vorhergehenden Abhandlung.

In dem Eingang seiner Abhandlung bemerkt Herr Peligot in einer Anmerkung Folgendes: »Die Entdeckung des »Doppelt-Kohlenwasserstoffs (Benzol, Benzin) und des Naph»thalins, als Producte der trockenen Destillation von benzoe»saurem Kalk, wurde von mir der Akademie der Wissen»schaften den 14. October 1833 mitgetheilt. Die Abhandlung »des Herrn Mitscherlich findet sich in dem Octoberheft »von Poggendorff's Annalen, sie ist demzufolge im No»vember bekannt gemacht worden.«

In keinem Lande sind wohl die lächerlichen Prioritätsstreite mehr an der Tagesordnung, als wie in Frankreich, und wir erlauben uns, unsere Freunde und Mitarbeiter auf einen Umstand aufmerksam zu machen, ohne dessen Beachtung sie sich in offenbarem Nachtheil, den französischen Nachbarn gegenüber, befänden.

Das letzterschienene Heft der Annales de chimie ist das Maiheft, das letzte Heft unserer Annalen ist vom September.

Digitized by Google

Wenn wir also eine neue Entdeckung eines deutschen Chemikers in unsern Annalen bekannt machen, so erscheint sie, wenn die Mittheilung so sehr als möglich beschleunigt wird, im Octoberheft. Wenn nun über denselben Gegenstand zwei Monate später von einem andern Chemiker eine Abhandlung in den Annales de chimie erscheint, so wird sie dort im Juliheft abgedruckt, und obgleich also die französische Arbeit 2 Monate später verfafst worden ist, so macht sie nach Verlauf einiger Zeit auf eine Priorität von 3 Monaten Anspruch.

So verhält es sich nun auch mit den Ansprüchen des Herrn Peligot auf die Priorität der Entdeckung des Benzols; sie ist, wie wir schon früher mitgetheilt haben, von dem deutschen Chemiker nicht im October, sondern 6 Monate früher, nämlich im Mai 1833 seinen Freunden bekannt gemacht und im Anfang August zum Druck an Poggendorff übergeben worden.

Dies sind nun die inexorables dates unserer Nachbarn. Wir werden in Zukunft, um die Ansprüche unserer Freunde zu sichern, in jedem Heft unserer Annalen den Inhalt des zuletzt erschienenen Heftes der Annales de chimie mittheilen, so dafs man über die Zeit, in welcher eine Abhandlung in Deutschland und Frankreich erschienen ist, sich nie in Ungewifsheit befindet.

Wir haben die Arbeit des Herrn Peligot mit einigen Bemerkungen zu begleiten, in der Absicht, um den Chemiker, welcher nach ihm diesen Gegenstand bearbeiten wird, auf einige Umstände aufmerksam zu machen.

Die Producte der Destillation des krystallisirten benzoesauren Kalks sind nach Peligot folgende. Aus 3 Atomen dieses Salzes $= 42\,C + 36\,H + 12\,O + 3\,CaO$ werden erhalten:

1	At.	Benzon	=	13C	+ 10H	+ O
1	»	Naphthalin	=	12½C	+ 10H	
1	»	Benzol	=	12C	+ 12H	
4½	»	Kohlensäure	=	4½C	+ . .	+ 9O
es bleiben übrig 2	At.	Wasser	=		4H	+ 2O
			=	42C	+ 36H	+ 12O

Diese Zersetzungsweise kann nicht die richtige seyn, weil aus den Versuchen des Herrn Peligot selbst als eine positive Thatsache hervorgeht, dafs ein Rückstand von Kohle bleibt und zugleich Kohlenoxydgas gebildet wird; ferner ist es sehr unwahrscheinlich, dafs der kohlensaure Kalk dreimal hintereinander durch die Wirkung der Kohle wieder ätzend und in demselben Augenblick wieder zu kohlensaurem Kalk wird. Die Kohle so wenig wie das Kohlenoxydgas lassen sich mit dieser Berechnung vereinigen, denn es ist darnach Sauerstoff genug zugegen, um mit aller Kohle Kohlensäure zu bilden, es dürfte aufser kohlensaurem Kalk nichts im Rückstand bleiben.

Wahrscheinlich sind es folgende Producte. Aus 2 At. wasserfreiem benzoesaurem Kalk = 28C + 20H + 6O + 2CaO

entsteht	1	At. Benzol	=	13C	+ 10H	+ O	= 1 At. Benzoesäure
	1	» Kohlensäure	=	1C	+	2O	
ferner	1	» Naphthalin	=	5C	+ 4H		= 1 At. Benzoesäure
	2	» Benzol	=	6C	+ 6H		
	1	» Kohlensäure	=	1C	+	2O	
	1	» Kohlenoxyd	=	1C	+	O	
es bleibt	1	» Kohle	=	1C			
	2	» Kalk	=			2CaO	
				28C	+ 20H	+ 6O + 2CaO	

Bei dieser Berechnung ist die Zusammensetzung des Naphthalins nach Dumas und Laurent angenommen worden. Man weifs aber, dafs Herr Dr. Oppermann in seinen Analysen zu der Formel $C_3 H_2$ gekommen ist, und ich halte diese Abweichung noch nicht für beseitigt; es sind während dieser

Digitized by Google

Zeit von den Herren Sell und Blanchet neue Analysen des Naphthalins in meinem Laboratorium angestellt worden, welche ganz zu Gunsten der Resultate von Oppermann sich herausgestellt haben; sie sind aus dem Grunde nicht bekannt gemacht worden, weil ich eine Bestätigung von andern Seiten her für wünschenswerther hielt. Wenn man sich nun erinnert, dafs in der von Mitscherlich entdeckten Benzolschwefelsäure das Benzol, indem es sich mit der Schwefelsäure vereinigt, 2 At. Wasserstoff verliert, die mit 2 At. Sauerstoff der Schwefelsäure als Wasser abgeschieden werden, so wird man wohl, ehe man über diese Sache Gewifsheit haben kann, abwarten müssen, ob es mit dem Naphthalin in der Naphthalinschwefelsäure sich nicht auf gleiche Weise verhält; die Ansicht von Dumas über die Zusammensetzung des Naphthalins hat nämlich ihre Hauptstütze in der Zusammensetzung des naphthalinschwefelsauren Baryts und in dem Atomgewicht, was daraus hervorgeht.

Nimmt man die Zusammensetzung des Naphthalins nach Oppermann an (3C + 2H), so kann die Bildung desselben gleichzeitig mit Benzol auf folgende Weise vor sich gehen.

1 At. Benzol = 13C + 10H + O liefert

	Naphthalin	=	6C +	4H
	Benzol	=	6C +	6H
1 At.	Kohlenoxyd	=	1C +	O
			13C + 10H +	O oder

	Naphthalin	=	3C +	2H
	Benzol	=	8C +	8H
1 At.	Kohlenoxyd	=	1C +	O
1 »	Kohle	=	1C	
			13C + 10H +	O

Aus allem diesem ergibt sich der willkührlichen Annahmen über die Mengenverhältnisse der Producte halber, dafs

aus der Entstehung von Naphthalin bei der Destillation von benzoesauren Salzen, über seine wahre Zusammensetzung kein gültiger Schluſs gezogen werden kann.

J. L.

Asparagin im Belladonnaextract.

Ein Beitrag
vom Apotheker *Heinrich Biltz* in Erfurt.

Vor einigen Jahren bemerkte mein Gehülfe, Herr Theod. Schmidt aus Berlin, ein fleiſsiger und aufmerksamer junger Mann, im Belladonnaextract, welches nach der alten preuſsischen Pharmacopöe bereitet war, eine nicht unbedeutende Menge Krystalle, deren ungewöhnliche Gestalt ihn bewog, mir sogleich davon Mittheilung zu machen. Das Extract war ohngefähr ein Jahr alt, von starker Consistenz und sehr gut erhalten. Von den erwähnten Krystallen war auf der Oberfläche nichts zu sehen; sie befanden sich in der Extractmasse als gröſsere und kleinere, sonderbar zusammengewachsene, gedrehte, stumpfeckige und stumpfkantige Stückchen in ziemlicher Anzahl zerstreuet. Man sah ihnen an, daſs eine starke Krystallisationskraft thätig gewesen, aber in der dicken Extractmasse an ihrem freien Wirken und der scharfen Ausbildung der Krystalle gehindert worden war. Sie wurden aus dem Extracte ausgesucht, mit Wasser abgespült und getrocknet, worauf sie zwar äusserlich gereinigt, aber doch noch von Extract durchdrungen, grünlichbraun, uneben und nur hie und da farblos und glänzend erschienen. Sie lösten sich leicht in warmem Wasser auf, hinterlieſsen dabei grünes Eiweiſs und gaben eine gelbbraune Flüssigkeit, die langsam durch's Filtrum ging und am Papier schon krystallisirte. Auch aus

der filtrirten Flüssigkeit im Glase setzten sich schnell farblose Krystalle ab, welche sämmtlich nochmals in Wasser aufgelöst, wieder krystallisirt und getrocknet wurden, wo sie dann völlig rein, farblos, in bestimmter Gestalt, von welcher am Schlusse die Rede seyn wird, gröfser und kleiner und von starkem Glasglanz erschienen.

Das chemische Verhalten dieser mir Anfangs sehr räthselhaften Krystalle war folgendes: Sie blieben an der Luft beständig. Auf Platinblech erwärmt wurden sie milchweifs, allmählig bräunlich und dunkler, unterwärts schmolzen sie, gaben Ammoniakgeruch und verbrannten zu einer glatten Kohle, die bei stärkerer Hitze sich verzehrte und endlich verschwand, ohne Rückstand zu hinterlassen. In einem Glasröhrchen erhitzt gaben sie Ammonium noch stärker zu erkennen; farblose Feuchtigkeit setzte sich an den Wänden des Glases ab, es folgte braunes Oel und zurück blieb eine glattgeflossene, glänzendschwarze Kohle. Einige Krystalle wurden mit kaltem Wasser angerieben und lange geschüttelt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt in 100 Th. neun Theile der Substanz aufgelöst. In 200 siedendem Wasser lösten sich 45 Th. vollständig auf, beim Erkalten setzte die Flüssigkeit viel Krystalle ab.

Die wässerige Auflösung schmeckte nicht auffallend, war ohne Geruch, röthete das Lackmuspapier und stellte die durch Alkali gebräunte Farbe des Curcumapapiers wieder her. Eine gesättigte Auflösung der Krystalle in Kalkwasser reagirte alkalisch, aus der Flüssigkeit setzten sich beim Verdampfen Krystalle ab, die abgespült und in destillirtem Wasser aufgelöst wieder Lackmus rötheten, aber etwas Kalk enthielten. Eine neue Partie Krystalle wurde mit Aetzlauge kalt angerieben, es entwickelte sich unter Bildung von kleinen Glasbläschen Ammoniumgeruch und ein Theil der Substanz war aufgelöst

worden. In der Wärme löste sich alles auf mit stärkerer Ammoniumentwickelung.

Weingeist von 60° R. löste von den Krystallen kalt $^1/_{500}$, siedend $^1/_{40}$ auf. Desgleichen von 80° R. kalt $^1/_{1000}$, siedend $^1/_{250}$. Desgleichen von 98° R. kalt nichts, siedend $^1/_{100}$. Schwefeläther wirkte gar nicht darauf. Die weingeistige Auflösung von 80° mit gleichen Theilen Wasser vermischt blieb ungetrübt, eben so die wässerige mit gleichen Theilen Weingeist vermischt, nach einiger Zeit setzten sich aus letzterer Krystalle ab.

Concentrirte Schwefelsäure, sowohl rauchende als nicht rauchende, löste die Krystalle sehr langsam und ruhig zu farbloser Flüssigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure schneller. Rauchende Salpetersäure löste gleichfalls langsam und ohne Farbenveränderung auf. Verdünnte schneller, diese Auflösung gab beim Abdampfen eine gelblichte, klebrige, in Wasser auflösliche Masse, worin sich Krystalle bildeten. Salzsäure löste sie gleichfalls auf und setzte sie beim Abdampfen und Erkalten wieder ab; in allen diesen Fällen, wie es schien, unverändert.

Salzsaures Eisenoxyd färbte sich mit der wässerigen Auflösung ein wenig dunkler. Goldauflösung wurde allmählig reducirt. Bleiglätte mit der wässerigen Auflösung gekocht färbte sich weifs, die davon abfiltrirte Flüssigkeit war wasserhell, überzog sich aber beim Eindampfen mit milchweifser Haut, die sich in viel Wasser wieder auflöste und bleihaltig war.

Alle sonstigen gewöhnlichen Reagentien brachten in der wässerigen Auflösung der Krystalle keine sichtbare Wirkung hervor.

Nach diesem Verhalten konnten sie für nichts anderes als für *Asparagin* gehalten werden.

Ich suchte nun aus einer Partie anderen, gleichfalls nach

Digitized by Google

der alten preufsischen Pharmacopöe bereiteten Extracts, welches keine Krystalle enthielt, die Substanz auf den geeigneten Wegen auszuscheiden, es wollte mir aber auch bei den mannichfaltigsten Versuchen nicht gelingen. Deshalb läfst sich noch nicht sagen, dafs durchaus kein Asparagin in diesem Extract enthalten war; es scheint nur, als ob es auf keine andere Weise als durch freiwillige Krystallisation nach Umständen in dem Extracte zum Vorschein käme. Dies mag auch der Grund seyn, warum bisher, wenigstens nach meinem Wissen, dieser Stoff in der Belladonna noch nicht gefunden worden ist. Eine Substanz, die durch kein Reagens bestimmt angezeigt wird und sich auch durch den Geschmack nicht bemerklich macht, kann der Beobachtung sehr lange Zeit entgehen, weshalb wir auch in den Pflanzenflüssigkeiten künftig noch manches Neue zu entdecken hoffen dürfen.

Das Asparagin ist nun bereits in fünf verschiedenen Pflanzenfamilien gefunden worden: aus den Asparagineen im Spargel, aus den Malvaceen in Althäa, aus den Papilionaceen im Süfsholz, aus den Borragineen in der Schwarzwurzel und aus den Solaneen in der Kartoffel und Belladonna.

Vielleicht ist die Natur dieses Stoffes oder dieser Zusammensetzung noch nicht hinlänglich erforscht. Ich habe bemerkt, dafs das Asparagin durch öfteres Auflösen in Wasser an saurer Reaction auf die Papiere zunimmt; auch schienen die letzten Krystalle eine etwas verschiedene Form zu haben.

Um nun überhaupt zu erfahren, ob die gewöhnliche Form dieses Belladonna-Asparagins mit der des Asparagins aus Spargel u. s. w. übereinkäme, ersuchte ich Herrn Prof. Bernhardi um Bestimmung derselben. Zu diesem Zweck wurden sie so grofs als möglich dargestellt, was durch schnelles Abkühlen einer sehr gesättigten heifsen Auflösung am besten gelang. Zugleich wurde Asparagin aus Spargel und aus Althäwurzel ausgeschieden, um alle drei Sorten mit einander ver-

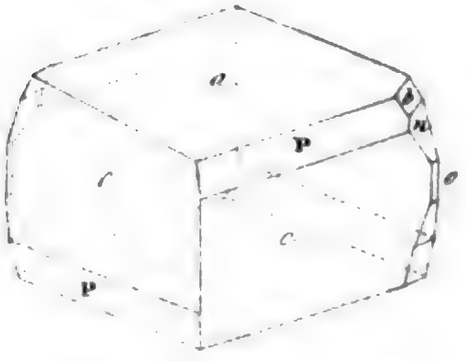
Digitized by Google

gleichen zu können. Herr Prof. Bernhardi hat die Güte gehabt, meine Bitte zu erfüllen und nachfolgende Bemerkungen darüber zur Bekanntmachung mitgetheilt.

Ueber die Krystalle des Asparagins.

Die Krystalle des Asparagins stellen gerade vierseitige Prismen mit rhombischer Basis dar, auf deren abwechselnde Endkanten oft die Flächen eines Tetraëders (*P*) aufgesetzt sind, und deren spitzere Ecken gewöhnlich durch eine oder auch durch zwei kleine Flächen (*n* oder *n* und *b*) verdrängt werden; nur selten sind auch die scharfen Seitenkanten durch schmale Flächen (*o*) abgestumpft. Als Grundform läfst sich daher ein Tetraëder mit ungleichseitigen Flächen, d. h. ein halbirtes Rhomben-Oktaëder betrachten. Nach ziemlich genauen Messungen der Neigungswinkel der Flächen mittelst eines Reflections-Goniometers stehen die Hauptaxen dieses Rhomben-Oktaëders *a* : *e* : *o* in dem Verhältnisse von $\sqrt{20} : \sqrt{6} : \sqrt{27}$. Die secundären Flächen entspringen aus folgenden Axenverhältnissen:

a	aus	1 : 0 : 0
o	»	0 : 0 : 1
c	»	0 : 1 : 1
b	»	1 : 0 : 1
n	»	1 : 0 : 2



Asparagin Krystall

Digitized by Google

Die Neigung von *P* gegen *a* beträgt bei obiger Voraussetzung 116° 21′; von *P* gegen *c* 153° 39′; von *a* gegen *b* 139° 6′; von *a* gegen *n* 120° 9′; von *c* gegen *c* 129° 30′; von *c* gegen *a* 90°; von *c* gegen *o* 115° 15′.

Die aus dem Spargel gewonnenen Krystalle des Asparagins unterscheiden sich nur unbedeutend von den aus der Belladonna und der Althäa dargestellten: sie sind im Allgemeinen mehr tesseralisch, ihre Flächen *a* im Verhältnisse zu den übrigen, besonders zu *c*, oft weniger ausgedehnt.

Die Krystalle aus der Belladonna sind häufig durch Ausdehnung der Flächen *a* tafelförmig, zum Theil aber auch, wenn die Flächen *c* etwas höher werden, ebenfalls tesseralisch. An ihnen kommen zuweilen die Flächen *o* vor.

Die Krystalle aus der Althäa sind tafelförmig und zeigen kaum andere Flächen als *a*, *c*, *n*. Plisson stellte aus der Althäawurzel das Asparagin theils in rhombischen Prismen, theils in sechsseitigen Prismen und Rectangulär-Octaëdern dar. Die sechsseitigen Prismen entstanden wahrscheinlich durch bedeutendere Ausdehnung der Flächen *o*, und die Rectangulär-Oktaëder, welche Henry auch aus den Spargelstengeln erhielt, durch die verhältnifsmäfsige Zunahme der Flächen *c* und *n*.

Auch aus der Wurzel von Symphytum officinale gewannen Plisson und Blondeau das Asparagin in sechsseitigen Prismen, welche zum Theil sich dadurch auszeichneten, dafs die Enden derselben die Basis einer hohlen Pyramide bildeten. Es dürfte übrigens die Substanz, aus welcher das Asparagin gewonnen wird, wenig Einfluſs auf die geringen Unterschiede in der Form haben, sondern es scheinen diese mehr von zufälligen Einflüssen während der Krystallisation herzurühren.

Digitized by Google

Früher hat Hauy eine kurze Beschreibung der Krystalle des Asparagins geliefert, welche sich von der hier mitgetheilten im Wesentlichen dadurch unterscheidet, dafs die Ränder der Basis der Prisme abgestumpft genannt werden: es wird nicht darauf aufmerksam gemacht, dafs diese Abstumpfungen blos die abwechselnden Ränder betreffen, was doch das Ausgezeichnetste und Charakteristische für diese Krystalle ist. Auch geschieht der Flächen *b* und *o* keine Erwähnung.

Bernhardi.

Darstellung des Mannits aus dem Saft des Selleri's (Céleri-rave);

von

M. Payen.

Man bringt den Saft zum Sieden und nimmt den sich reichlich bildenden Schaum ab. Der Saft, welcher nun seine schleimige Beschaffenheit verloren hat, wird durch grob zerstofsene Knochenkohle filtrirt, schnell zur Syrupsconsistenz eingedampft und an einen kühlen Ort gestellt, wo beim Erkalten der Mannit in strahligen Massen herauskrystallisirt, welche gelinde ausgepreſst durch blofses Befeuchten und wiederholtes Auspressen den Mannit in weifsen glänzenden nadelförmigen Krystallen ziemlich rein geben. Man erhält davon ungefähr 0,07 des angewandten Saftes.

(Auszug a. d. Annales de chimie et de physique Bd. 65. S. 219.)

Ueber die Fabrikation des Rübenzuckers;

von

Dr. *Fr. Kodweifs.*

Herr Dr. Kodweifs, als ein gediegener und gründlicher Chemiker der wissenschaftlichen Welt bekannt, unternahm vor 3 Jahren die Leitung einer auf der Herrschaft des Fürsten von Oettingen-Wallerstein errichteten Rübenzuckerfabrik. Aus der vollkommensten Kenntnifs der Zusammensetzung des Rübensaftes und seines Verhaltens gegen den Sauerstoff der Luft und aller der leichten Zuckergewinnung im Wege stehenden Einflüsse ist das folgende von dem gewöhnlichen abweichende Verfahren der Reinigung des Rübensaftes hervorgegangen; es erfordert, wie man leicht einsieht, eine grofse und unausgesetzte Aufmerksamkeit, gewährt aber auf der andern Seite hinsichtlich der Qualität und Menge des Zuckers so entschiedene Vortheile, dafs es, einmal bekannt und gewürdigt, wohl jedes andere Verfahren verdrängen wird.

In Frankreich hat sich eine entschiedene Partei gegen die Anwendung der Schwefelsäure in der Zuckerfabrikation gebildet, mit einer zuweilen lächerlichen Animosität befeinden sich die Anhänger der einen oder andern Methode, ohne aber sich veranlafst zu finden den Gegenstand wissenschaftlich zu prüfen oder einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen. Dies ist in einer Fabrikation, in welcher so grofse Kapitalien angelegt sind, unerklärlich.

Die gewöhnlichsten Beobachtungen zeigen, dafs der Rübensaft, mit $^{3}/_{1000}$ bis $^{6}/_{1000}$ seines Gewichts Schwefelsäure vermischt, einen gelatinösen Niederschlag fallen läfst, während die darüberstehende Flüssigkeit klar und beinahe farblos ist; wenn es der schnelle Gang der Fabrikation gestattete, diesen Niederschlag abzuscheiden, so würde bei einer weiteren

Digitized by Google

Behandlung mit nur so viel Kalk, als zur Neutralisation hinreicht, ein wenig gefärbter und sehr reiner Zucker gewonnen werden können.

Was die Schwefelsäure hier niederschlägt, ist eine gallertsaure Verbindung, welche, im Safte aufgelöst, bei Behandlung mit überschüssigem Kalk zur Entstehung mehrerer Pflanzensäuren Veranlassung gibt. Diese Zersetzungsweise durch den Kalk wird durch die vorläufige Abscheidung vermieden. Während man in der Fabrikation sich dem Frühling nähert, wird die Zuckergewinnung in den meisten Fabriken schwieriger; wenn aber in demselben Grade als die Rüben keimen oder angefault sind, die Menge der Schwefelsäure vermehrt wird, so ist die Behandlung der Rüben im März nicht schwieriger, und sie liefern einen eben so schönen Zucker, als ganz frische Rüben, die soeben vom Felde kommen.

Es wäre zur Zuckergewinnung eigentlich ein ganz neutraler Saft zur Abdampfung der beste; allein der Rübensaft enthält Ammoniaksalze, welche beim Abdampfen sich wie alle Salze dieser Klasse zersetzen, indem Ammoniak frei wird und eine saure Reaction eintritt. Die geringste Menge einer freien organischen Säure zerstört aber augenblicklich die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers; es mufs also nothwendig eine schwache alkalische Reaction vorherrschend erhalten werden, um diesem grofsen Nachtheil zu entgehen. Freie Schwefelsäure würde bei weitem nicht so unbedingt schädlich seyn, als wie saures kleesaures Ammoniak, denn der krystallisirbare Zucker (Rohrzucker) geht beim Kochen mit Schwefelsäure in ebenfalls krystallisirbaren Traubenzucker über, welcher mit dem andern krystallisirt; seine Süfsigkeit würde in dem nämlichen Verhältnifs etwas schwächer werden, aber dem Gewichte nach würde der Fabrikant nicht verlieren.

Ein grofser Ueberschufs von Kalk wäre weder der Qualität

noch der Menge des zu erhaltenden Zuckers nachtheilig, allein es ist eine positive Thatsache, dafs der Rübensaft eine Menge pflanzensaurer Kalisalze enthält, welche durch den Kalk zerlegt werden, indem Kali und zwar als ätzendes Kali in dem Syrup frei wird. Dieses Kali mufs durchaus beseitigt werden, denn durch seine Einwirkung auf den Zucker wird eine gewisse Menge desselben zerstört und eine eigenthümliche humus- oder ulminartige Materie daraus gebildet, welche die weitere Krystallisation der Melasse sehr schwierig macht oder gänzlich verhindert, auch dem Zucker einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und Geschmack ertheilt, so dafs ein solcher Rohzucker gar nicht in den Handel gebracht werden kann, sondern nur für Raffineurs brauchbar ist. Ueberdies ist die letzte, nicht mehr verkochbare Melasse von so übler Beschaffenheit, dafs sie um keinen Preis verkauft werden kann.

Mit der genauen Beachtung aller Vorsichtsmafsregeln, die wir aus einer kleinen Schrift entnahmen, welche auf Veranlassung des Fürsten von Oettingen-Wallerstein von Dr. Rodweifs verfafst worden ist, wird aus der Fabrik, welche unter des Letztern Leitung steht, ein *) hellgelber ohne Deckung oder weifser Rohzucker nach unmittelbarer Deckung, in den Handel gebracht. Dieser Zucker besitzt keinen fremdartigen oder Kalkgeschmack und kann durch blofse fortgesetzte Deckung der schönsten Raffinade gleichgebracht werden. Das Kochen des Syrups geht nach seinem Verfahren mit einer solchen Leichtigkeit von statten, dafs ein Anbrennen oder Uebersteigen desselben nie zu fürchten ist, auch Anwendung von Butter, um das Steigen zu verhüten, völlig unnöthig wird. Dies sind nun Vortheile, welche dieser Fabrikation

*) Dies gilt nur von dem Zucker der ersten Krystallisation; der Zucker der Melasse ist natürlich im Verhältnisse brauner und von Beigeschmack weniger frei.

ein bleibendes Bestehen und Gedeihen sichern, und die gemeinnützige Absicht des Fürsten von Oettingen, indem er seinen eignen Nutzen einem unendlich wichtigern, dem allgemeinen Wohl, hintenansetzte, mufs ihm den Dank seiner Landsleute und eines jeden Fabrikanten erwerben. *)

Chemischer Theil.

Läutern des rohen Rübensaftes.

Jedermann, dem die Runkelrüben-Zuckerfabrikation etwas näher bekannt ist, weifs, dafs man dreierlei Methoden des Läutern unterscheidet, nämlich: die Methode der Colonien, die der Franzosen, und das Achard'sche Verfahren.

Es ist viel darüber gestritten worden, welche von diesen dreien die beste sey; es liefse sich jedoch mit chemischen Gründen leicht beweisen, dafs das Achard'sche Verfahren den Vorzug verdient, weshalb in hiesiger Fabrik nach letzterem mit einigen Modificationen geläutert wird.

Man fügt somit zum rohen Rübensafte, und zwar in dem Maafse als er von der Presse läuft, so viel mit 5 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure (66° Beaumé), dafs stets auf 1000 Theile rohen Saftes 3 Theile concentrirter Säure kommen. Dies Verhältnifs gilt indessen nur für Saft, der aus ganz gesunder Rübe erhalten worden, denn in dem

---

*) Wir haben das Verfahren des Herrn Dr. Kodweifs in dieses Journal aufgenommen, weil nicht allein die Sache selbst einem jeden gebildeten Mann von Interesse ist, sondern weil bei uns in Deutschland der Apotheker als Rathgeber von dem Fabrikanten aufgesucht wird, und die erwähnte Schrift: (Kurzgefafste Beschreibung der Darstellung des Runkelrübenzuckers, von Dr. Fr. Kodweifs. Prag 1834. Druck und Papier von Gottlieb Haase Söhne) nur in wenig Exemplaren in den Buchhandel kommen wird. J. L.

Maafse, als die Rübe, die man verarbeitet, weniger oder mehr angefault war, erhöht man die Quantität der Säure auf 4—5 pr. Tausend.

Wenn so viel Rübensaft gepreſst ist, als der Läuterkessel faſst, so wird er (es versteht sich, angesäuert) auf denselben gebracht, und ihm kalt dünner Kalkbrei zugefügt.

Dieser Kalkbrei wird bereitet, indem ein Theil gut gebrannter Weifskalk mit so viel Wasser besprengt wird, als zum vollkommenen Zerfallen desselben nöthig ist, hierauf gibt man unter beständigem Umrühren 1½ Theile Wasser zu, und seiht das Ganze durch ein feines Drathsieb. Von dem dergestalt zugerichteten Kalkbreie kommen auf 1000 Theile Rübensaft 25 Theile.

Dieser Kalkzusatz mag unsicher scheinen, allein man wird in der Folge sehen, daſs es nicht nöthig ist, gleich anfangs das richtige Verhältniſs des Kalkes zu treffen.

Sogleich, nachdem der Kalk zugesetzt und das Ganze gut umgerührt worden, wird starkes Feuer unter den Kessel gegeben, und dasselbe auf's Beste unterhalten. Nach einer halben Stunde wird die Temperatur der Flüssigkeit mit dem Thermometer untersucht, und findet man, daſs sie auf 50° R. gestiegen ist, so nimmt man die Probe, d. h. man macht einen Versuch im Kleinen, um zu erfahren, ob der Saft noch Kalk bedürfe oder nicht, und zwar folgendergestalt.

Es werden ungefähr anderthalb bis zwei Loth des zu 50° gekommenen Saftes in einem Blechlöffel oder Glaskolben bis zum Kochen erhitzt, und sogleich filtrirt; das vollkommen klare Filtrat wird hierauf in einem passenden Gefäfse, z. B. in einem wohlverzinnten, völlig blanken Blechlöffel, oder am besten in einer Glasröhre einmal aufgekocht. Hierauf bleibt der Saft entweder klar, oder er trübt und überzieht sich mit einer starken Kalkhaut. Im letztern Falle ist schon ein Ueberschuſs von Kalk im Safte, was gerade kein wesentlicher

Digitized by Google

Nachtheil ist, falls man die weitern unten angeführten Vorsichtsmafsregeln bei der Abdampfung beobachtet, jedoch aber möglichst vermieden bleiben mufs.

Bleibt aber der Saft nach dem Aufkochen klar, so sind zwei Fälle möglich, entweder es ist zu wenig, oder gerade genug Kalk dabei. Um zu erfahren, welcher von diesen beiden Fällen der vorkommende ist, setzt man mit einem feinen Glas- oder Holzstäbchen einen Tropfen dünner Kalkmilch auf ungefähr ein Loth Saft zu, rührt gut um, und kocht von neuem auf. Ist zu wenig Kalk in den Kessel gekommen, so erfolgt nach dieser Operation ein eigenthümlicher Niederschlag von feinen gallertartigen Flocken, die sich langsam, aber deutlich vereinigen, und auf den Boden des Gefäfses lagern, so dafs man nach wenigen Minuten die Flüssigkeit klar davon abgiefsen kann. Die Farbe des Niederschlages ist entweder grau, wenn nämlich noch sehr viel Kalk im Läuterkessel fehlt, oder gelblich, wenn weniger mangelt. Geschieht von allen dem nichts, so ist genug Kalk im Kessel, mangelt jedoch welcher, so wird unter gutem Umrühren eine kleine Portion des Kalkbreies, welche sich nach dem Verhalten des Saftes bei der Probe richten mufs, und zwischen 2—10 Pfd. variren kann, zugegeben, und 10 Minuten nach jeder neuen Zugabe wiederum Probe genommen, wodurch man, wie sich von selbst versteht, endlich auf den richtigen Punkt kommen mufs. Während diesen kleinen Versuchen wird ununterbrochen stark gefeuert, und ist endlich die Temperatur des Saftes auf 75° R. gelangt, so wird das Feuer herausgenommen, und etwas Wasser unter den Kessel gespritzt.

Nach mehrmaligen Läuterungen erlangt man in dem Kalkzusatze eine solche Uebung, dafs man ihn leicht bis auf 2—3 Pfd. Kalkbrei treffen kann; man soll aber sich hierdurch nie verführen lassen, entweder die Probe zu unterlassen, oder gleich Anfangs einen Ueberschufs von Kalk zu geben. Wenn

die Läuterung gut ausgeführt ist, so hat der Saft eine hell weingelbe Farbe, einen eigenthümlichen, den Nufskernen ähnlichen Geschmack, und man kann dann alle Hoffnung haben, dafs er viel und guten Zucker liefert.

Es mag vielleicht Manchem kleinlich scheinen, in diesen Blättern über eine so einfache Operation, wie das Läutern ist, eine so umständliche Beschreibung zu finden. Allein die Ueberzeugung des Verfassers, dafs sie die wichtigste Arbeit von allen ist, wird denselben hierüber rechtfertigen.

Ist die Läuterung vollendet, so kann der Saft entweder gleich auf die Läuterungsfilter gegeben werden, oder man läfst ihn eine Stunde ruhig stehen, und zieht ihn dann klar auf die Abdampfkessel ab; worauf man nur den Niederschlag im Kessel auf die Filter zu geben hat; hierbei ist wohl zu berücksichtigen, dafs nichts Trübes auf die Abdampfkessel gelange, weil dieses Ursache zum Anbrennen geben kann.

Sobald der auf die Filter gekommene Niederschlag wohl abgetropft ist, kommt derselbe unter die Presse und wird da langsam, aber so stark ausgepreſst, dafs er zuletzt nur noch feucht bröcklicht erscheint.

Was die Läuterfilter selbst betrifft, so hängt freilich ihre Construction viel von Oertlichkeit ab, doch scheint es am zweckmäfsigsten, mehr lange als breite Säcke, und zwar doppelte, von denen die äufsern dichter und um die Hälfte schmäler sind, als die innern, anzuwenden.

Abdampfung.

Nachdem der Saft auf die Abdampfkessel klar abgezogen worden, gibt man unter dieselben ein starkes fortwährend lebhaft zu unterhaltendes Feuer.

Hat die Flüssigkeit die Dichte von 10° Beaumé (kochend) erreicht, so untersucht man vermittelst der bekannten Reagenspapiere die Beschaffenheit des Saftes; man wird ihn bei

Digitized by Google

einer richtig ausgeführten Läuterung stets alkalisch finden; deshalb wird nun so viel mit 10 Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Quantitäten und unter beständigem Umrühren des Saftes zugefügt, bis derselbe auf Curcuma-Papier nur noch eine ganz schwach alkalische Reaction äufsert. Ist in den Läuterkessel zu viel Kalk gekommen, so gibt man gleich Anfangs, sobald der Saft zu kochen angefangen hat, je nach seiner geringern oder gröfsern Alkalinität ein halbes oder ganzes Pfund Schwefelsäure, die man ebenfalls zuvor mit 10 Theilen Wasser verdünnt hat, auf 1000 Theile geläuterten Saftes zu, und behandelt denselben übrigens eben so, wie oben angegeben. Ist endlich der Saft so weit abgedampft, dafs er kochend 25° an Beaumé's Aräometer zeigt, so wird das Feuer gelöscht, und derselbe noch heifs auf ein passendes Leinwandfilter gegeben.

War *gut* geläutert, der Saft auf den Abdampfkesseln *klar* abgezogen, der *richtige* Punkt des Säurezusatzes getroffen, so wird die Flüssigkeit in dem Abdampfkessel, selbst bei dem stärksten Feuer, niemals anbrennen.

Der Rückstand auf den Filtern, dem gröfsten Theile nach aus Gyps bestehend, enthält natürlich immer noch Syrup, deshalb wird er in kleinen Quantitäten von 30 — 60 Pfund dem zu läuternden angesäuerten Safte vor dem Kalkzusatze zugefügt.

Kohlenfiltration.

Hat man alle vorstehenden Angaben genau befolgt, so wird man einen wenig gefärbten und ziemlich wohlschmeckenden Syrup erhalten haben, welcher indessen dem ungeachtet, wollte man ihn so, wie er ist, verkochen, ein schlechtes Resultat liefern würde, weil er noch einen leimartigen Körper, den die früheren Proceduren nicht ausscheiden konnten,

welcher das Verkochen sehr schwierig macht und das Product bedeutend verschlechtert, enthält.

Um diesen Körper aus dem Safte zu entfernen, wendet man thierische Kohle an, deren merkwürdige Wirkung auf Flüssigkeiten, die Farbstoffe, riechende oder schleimartige Körper, so wie gewisse Salze aufgelöst enthalten, ziemlich allgemein bekannt ist. Man sieht übrigens leicht ein, dafs die Qualität dieses Körpers aufserordentlich verschieden seyn kann, je nach der Beschaffenheit des rohen Materials und der Darstellung; es mufs aber jedem Runkelrüben-Zuckerfabrikanten von der gröfsten Wichtigkeit seyn, die beste Thierkohle in der zweckmäfsigsten Form für seinen Zweck zu erhalten, weshalb es nicht überflüssig seyn dürfte, einige kurze Andeutungen hierüber zu geben.

1) Soll man darauf bedacht seyn, rohe Knochen von der besten Qualität sich zu verschaffen, und lieber diese sehr hoch zu bezahlen, als schlechtes Material, d. h. verwitterte und leicht zerreibliche Knochen noch so wohlfeil anzukaufen.

2) Soll die Verkohlung der Knochen in eisernen Cylindern geschehen, neren Durchmesser 9 Zoll nicht übersteigt, die ferner wohl verschliefsbar sind, und in welchen die fertige Knochenkohle auch auskühlen mufs. Die Verkohlung selbst soll so geleitet werden, dafs dieselbe an allen Orten im Cylinder gleichmäfsig vorschreitet und zu gleicher Zeit beendigt ist.

3) Was die Verkleinerung der fertigen Knochenkohle betrifft, so hat man, auf was immer für eine Weise dieselbe geschehen mag, darauf Rücksicht zu nehmen, dafs man ein Gemenge von sehr kleinen Splittern mit möglichst wenig feinem Pulver erhält, was übrigens am besten durch eine von dem Königssaaler Oberförster,

Digitized by Google

Herrn Rietsch, erfundene und patentirte Knochenverkleinerungsmaschine erzielt wird.

Die Behandlung des Syrups mit Thierkohle geschieht nun folgendermafsen:

Es wird ein hölzerner Bottich, der 2½ Fufs hoch ist, dessen oberer Durchmesser 2 Fufs, der untere aber um 2 Zoll weniger im Lichten hat, und dessen Boden mit vielen Löchern durchbohrt ist, in einen andern von demselben Durchmesser, aber nur der halben Höhe, hinein gesetzt. Der untere, nur halb so hohe Bottich hat ganz nahe über seinem undurchlöcherten Boden eine Oeffnung, in welche eine hölzerne Pipe mittelst umwickelter Leinwand gut eingepafst wird.

Man legt nun auf den durchlöcherten Boden des obern Bottichs eine dünne Lage, ungefähr ⅛″ dick, reiner Strohhalme, die man kreuzweise schichtet, so dafs das Ganze einem weiten Siebe gleicht. Auf diese gibt man sodann eine Leinwand, die sehr schütter und zuvor angefeuchtet seyn mufs. Hierauf werden ungefähr 40 Pfund Thierkohle so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis alles feine Pulver daraus entfernt ist, und man nur noch gröbliche Körner und Splitter hat; diese werden nun auf die Leinwand gelegt und gleichmäfsig darüber ausgebreitet.

Sodann wird Thierkohle, so wie man sie von der Zerkleinerungsmaschine erhält, ohne dafs man zuvor das feine Pulver davon trennt, in kleinen Quantitäten mit Wasser zu einem gleichförmig feuchten Pulver angemengt, und davon so viel auf die im Bottiche schon befindliche Schichte ausgewaschener Kohle gegeben, bis der Bottich so weit damit angefüllt ist, dafs nur noch 3 Zoll leer bleiben.

Bei dieser Arbeit mufs jedwedes Andrücken des Kohlenpulvers vermieden bleiben, man hat nur nöthig, die jedesmal in den Bottich gegebene Quantität angefeuchteten Beinschwarzes gleichmäfsig mit der Hand auszubreiten.

Statt zweier Bottiche kann man auch nur einen nehmen, der aber dann 3½ Fuſs hoch seyn muſs, und dessen Boden nicht durchlöchert ist. In diesen setzt man ein mit 12 Zoll hohen Füſsen versehenes hölzernes Sieb, das den Raum, in welchen es zu stehen kommt, genau ausfüllt, und welches an zwei gegenüberstehenden Stellen kleine umzubiegende Handhaben, oder eine andere zum leichten Herausnehmen passende Vorrichtung hat. Auf dieses Sieb wird das Beinschwarz nach der oben beschriebenen Weise geschichtet. Ganz nahe über dem Boden des Bottichs befindet sich die Oeffnung für die hölzerne Pipe, und in der Höhe von einem Fuſs, also unmittelbar unter dem hölzernen Siebe muſs ein kleines Loch in die Wand des Bottichs gebohrt werden, damit die Luft freien Zutritt in den Raum zwischen dem Siebe und dem Boden des Bottichs habe.

Sobald der bis zu 25° Beaumé abgedampfte und durch das Leinwandfilter gegangene Syrup bis zu 14° R. abgekühlt ist (welches am schnellsten erreicht wird, wenn man denselben in ein kupfernes Gefäſs, das beständig mit kaltem Wasser umgeben ist, gibt, und ihn dort öfters umrührt), so verdünnt man ihn mit so viel kaltem Wasser, daſs er bei 12° Temperatur 24° an Beaumé's Areometer zeigt, und fügt, da der Syrup bei richtig geleiteter Arbeit immer noch schwach alkalisch ist, in kleinen Quantitäten unter beständigem Umrühren, bis zu seiner völligen Neutralisation verdünnte Schwefelsäure zu. Dieser also vorgerichtete Syrup kömmt nun auf das Kohlenfilter und zwar so, daſs man alle Stunden 12 — 15 Pfund langsam und gleichförmig auf dasselbe gieſst.

Jedesmal, bevor frischer Syrup auf das Filter gegeben wird, muſs man die Oberfläche desselben mit der Hand ebnen, und dann erst den Syrup darauf gieſsen. Der zuerst aufgegossene Syrup verdrängt das Wasser aus dem Beinschwarz, welches man wegflieſsen läſst: hat man aber 8 — 10mal auf-

gegossen, so erhält man unten schon ein süfses Wasser, das man besonders auffängt, und zur Verdünnung des aufzugiefsenden Syrups verwendet.

Sind ungefähr 50 Pfund von diesem süfsen Wasser durch die Pipe abgeflossen, so kömmt ein farbloser, sehr rein schmeckender Syrup, der, wenn er besonders eingedickt wird, einen, dem ordinären Raffinate nicht nachstehenden Zucker liefert.

In dem Maafse, in welchem Syrup auf das Filter kömmt, fliefst natürlich unten Syrup ab, weshalb man von Zeit zu Zeit durch die hölzerne Pipe den Syrup ablassen mufs. Es ist leicht einzusehen, dafs nach vielmaligem Aufgiefsen von Syrup die Wirkung der Kohle auf denselben abnehmen mufs, deshalb wird der Syrup, der im Anfang farblos unten abfloss, allmählig gelblich, dann braun, und endlich unterscheidet er sich von dem aufgegossenen in nichts mehr.

Will man die Thierkohle vollkommen erschöpfen, so mufs man das Aufgiefsen bis zu diesem Punkte fortsetzen, aber dann wird es nöthig, dafs man die zuletzt abgeflossenen Quantitäten Syrup auf ein neues Filter gibt, weil dieselben beim Verkochen ein schlechtes Resultat geben würden. Aeufsert das Filter keine Wirkung mehr auf den Syrup, so wird gerade so, wie man früher Syrup aufgegossen hat, d. h. in denselben Quantitäten und in denselben Zeiträumen, kaltes Wasser auf das Filter gegeben, und dieses Aufgiefsen des Wassers so lange fortgesetzt, bis die unten ablaufende Flüssigkeit nur noch 2° am Areometer zeigt. Die dichtern Aussüfswässer gibt man, wenn das Filter ganz erschöpft war, wie es geschehen soll, gleich dem zuletzt erhaltenen Syrup wieder auf ein frisches Filter. Das letzte, nur wenig Zucker haltende Wasser aber wird wie das erste zum Verdünnen des aufzugiefsenden Syrups verwendet.

Ist das Filter bis zu dem angeführten Punkte ausgesüfst,

Digitized

so läfst man das Beinschwarz herausnehmen, alles wohl reinigen und mit Kalkwasser anfüllen; nach einigen Tagen sind dann die Bottiche wieder zum Gebrauche geeignet.

Es versteht sich von selbst, dafs je nach dem gröfseren oder kleineren Fabriksbetriebe eine gröfsere oder geringere Menge solcher Kohlenfilter in Gebrauch genommen werden mufs.

Eindickung.

Der Syrup, welcher das Kohlenfilter passirt hat, wird nun entweder in abgesonderten Partieen, je nach seiner Qualität, (oder was zur Erzielung eines gleichförmigen Products zweckmäfsiger ist) die erst durchgegangene Portion mit den späteren vermengt, so dafs man also einen gleichartigen Syrup hat, eingedickt.

Das Eindicken selbst aber geschieht also:

Es werden auf einen Eindickkessel, der die Breite von 4 Fufs und sammt dem Ausguss eine Länge von 5 Fufs hat, und 9 Zoll tief ist, jedesmal 1½ bis 2 Ctr. Syrup gegeben. Hierauf wird das Weifse von einem Ei mit 2 Efslöffel voll klaren Kalkwassers zu Schnee geschlagen und mit dem Syrup wohl vermengt. Ist dieses geschehen, so gibt man ein starkes, gleichförmig zu unterhaltendes Feuer unter den Kessel; nach kurzer Zeit ist die Temperatur der Masse auf 50° gelangt, und nun wird mit geröthetem Lackmuspapier untersucht, ob der Syrup ein wenig alkalisch ist. Ist dieses nicht der Fall, so fügt man unter Umrühren efslöffelweise klares Kalkwasser so lange zu, bis dieser Punkt eingetreten ist. Wenn der Syrup neutral auf das Filter gekommen war, so bedarf man zu der angegebenen Menge Syrup 3 bis 4 Efslöffel Kalkwasser; oft aber reicht schon die zu dem Eiweifs gegebene Menge hin.

Eine halbe Stunde nach dem Anfange des Kochens wird

der auf der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschiedene Schaum mit dem Schaumlöffel sorgfältig abgenommen; hierauf gibt man ein Thermometer in den Kessel und läfst beständig rühren. Das Feuer wird fortwährend so unterhalten, dafs das Thermometer stets 82 bis 83° Reaumur zeigt.

Ungefähr drei Viertelstunden nach dem Abschäumen ist der Zeitpunkt eingetreten, wo man die Blasenprobe zu nehmen hat; dieses geschieht auf die Art, dafs man mit dem Rühren einen Augenblick inne halten läfst, damit der Syrup zum Kochen komme, und den Probelöffel, der schon zuvor in dem Syrup sich befand, (um seine Temperatur mit dem des Syrups gleichzustellen) an der Stelle, wo man das Kochen bemerkt, untertaucht, denselben gut abschleudert, und durch ein langsames Darüberblasen versucht, ob aus allen Löchern Blasen entweichen.

Da es von Wichtigkeit für die folgenden Operationen ist, den Zeitpunkt des Blasenwerfens genau zu treffen, so fängt man mit Versuchen darüber schon etwas früher an, und unterbricht dann, sobald der Syrup Probe zeigt, sogleich das Feuer, indem man dasselbe mit Wasser auslöscht. Man läfst nun den Syrup, ohne darin zu rühren, langsam auskühlen, bis er anfängt Krystalle zu zeigen, was, wenn der Syrup gut war und richtig gekocht wurde, zwischen 74 und 75° geschehen wird, worauf er sogleich in die zuvor zugestopften Formen eingefüllt werden kann.

Alles das gilt natürlich nur für guten Syrup, d. h. für solchen, der genau nach der in diesen Blättern gegebenen Vorschrift bearbeitet worden. Wollte man z. B. sauren Syrup, oder solchen, der nicht die hinlängliche Wirkung des Kohlenfilters erfahren hat, auf dieselbe Art eindicken, so würde man ein sehr schlechtes Resultat erhalten. Sind aber alle früheren Bedingungen richtig erfüllt, so wird das Eindicken eine äufserst sichere und leichte Operation. Ich führe das

nur an, um diejenigen Zuckerfabrikanten, die bei dem Eindicken des Syrups Anstände finden (und dies ist bei den meisten der Fall, die auf freiem Feuer eindicken), darauf aufmerksam zu machen, dafs sie den Grund dieser Anstände *nur* in der schlechten Beschaffenheit ihrer Syrupe zu suchen haben.

Zweckmäfsig ist es, die Arbeit so einzurichten, dafs mehrere Kochungen ziemlich zu gleicher Zeit beendigt sind, damit man dieselben in *einen* Kessel zusammengeben kann, weil dann der Syrup in gröfserer Masse, somit langsamer, bis zu dem angeführten Punkte abkühlt, wodurch eine reichlichere, grobkörnige Krystallisation erreicht wird. Kurz vor dem Austragen des Syrups in die Formen wird der etwa noch sich auf der Oberfläche zeigende Schaum abgenommen.

Was nun die Wahl der Formen betrifft, so hängt dieselbe von der Beschaffenheit des Syrups ab; verkochte er sich ohne irgend einen Anstand, und zeigt sich auf der fertigen Zuckermasse kein, oder nur ein unbedeutender Schaum, so kann man ohne Anstand *Melisformen* zum Einfüllen nehmen; deuten aber Schwierigkeiten beim Verkochen, und zwar besonders gegen das Ende der Operation, und eine gröfsere Schaummenge auf der Oberfläche des eingedickten Syrups auf unvollständige Reinigung desselben, so mufs man *Basterformen* zum Einfüllen wählen; denn guter Zucker reinigt sich leicht vom Syrup, er mag in kleinerer oder gröfserer Quantität auskühlen, oder mit andern Worten grob oder fein krystallisirt seyn, allein Zucker von geringerer Qualität mufs in grofsen Partieen erkalten, damit er in gröfseren Krystallen sich ausscheide, was zu seiner leichten Reinigung Bedingnifs ist. Sind die Formen, in die der Zucker kommen soll, neu, so müssen sie zuvor einige Stunden lang in reinem Wasser eingetaucht gewesen seyn. Kurz vor dem Gebrauche nimmt man

Digitized by

sie heraus und läfst sie abtrocknen. Schon gebrauchte Formen hat man nur nöthig gut auswaschen zu lassen.

Behandlung des Zuckers auf dem Zuckerboden.

Ist die Temperatur der in die Melisformen eingefüllten Zuckermasse auf 72 — 70° gesunken, so wird gestört, d. h. sie wird in den Formen mit einem langen und schmalen hölzernen Messer so durchgerührt, dafs kein Punkt der Form von demselben unberührt bleibt. Es ist dies eine Manipulation, die sich nicht wohl beschreiben läfst, und die man nur durch mehrfache Uebung erlernt, von der übrigens die Gleichförmigkeit der Krystallisation, so wie das leichte und reine Ablösen des Zuckers von der Form wesentlich abhängt.

Hat man beim Eindicken den richtigen Punkt der Blasenprobe nicht getroffen, ist somit der Syrup ein wenig zu hoch, oder etwas zu leicht eingedickt, so mufs man im ersteren Falle gleich nach dem Einfüllen, und im zweiten etwas später, als oben angegeben, etwa bei 68 oder 69° stören. Denn bei höherer Eindickung geht die Krystallbildung schneller, bei leichterer langsamer vor sich, und durch das Stören will man ja nichts Anderes, als eine gleichförmige Krystallisation von einem gewissen, nicht zu feinen und nicht zu groben Korn erzwecken.

Wenn die Spitzen der Formen auf 2 — 3 Zoll Höhe erkaltet sind, was nach 1 — 1 ½ Stunden der Fall ist, so öffnet man dieselben und setzt sie zum Abfliefsen der Melasse auf die Untersatztöpfe.

Nach zwei Tagen, während welcher Zeit schon ein bedeutender Theil Syrup abgeflossen ist, werden die Hüte gelöst, d. h. die Formen werden auf ihre Basis eine Zeitlang (eine halbe bis ganze Stunde) umgestürzt, und während dieser Zeit öfters durch vorsichtiges Aufklopfen auf ihren Rand das Ablösen des Hutes von der Form versucht. Hat sich endlich

der Hut abgelöst, so wird er wieder ganz genau in seine Form eingepafst, und diese wieder auf ihren zuvor ausgeleerten Untersatztopf gegeben; durch dieses Lösen erzweckt man ein leichteres und somit schnelleres Abfliefsen der Melasse.

Alle 2 — 3 Tage wird der abgeflossene Syrup gesammelt, und entweder in der Kälte aufbewahrt, oder sogleich wieder verkocht, wovon weiter unten die Rede seyn wird.

Nach 14 Tagen hat sich der Zucker von seiner Melasse so weit gereinigt, dafs er aus der Form genommen werden kann. An jedem Hute findet man natürlich einen gröfseren oder kleineren Theil der Spitze noch mit Syrup imprägnirt; dieser Theil wird abgeschnitten, der Hut an seinen Wänden, wenn es nöthig seyn sollte, von etwa noch anhängendem syruphaltigem Zucker gereinigt, und in der Trockenstube bei mäfsiger Wärme getrocknet. Der Zucker ist jetzt als Rohzucker zum Verkaufe geeignet.

Wünscht man aber statt Rohzucker sogleich weifsen Zucker zu erhalten, so müssen die Hüte gedeckt werden, dies geschieht 3 Tage nach dem Lösen, also 5 — 6 Tage nach dem Einfüllen, jedoch mit der Vorsicht, dafs man vor dem Decken alle Hüte nochmals aus den Formen nimmt und nachsieht, ob sie sich gut, d. h. bis auf 3 — 4 Zoll von der Spitze aufwärts gemessen, von ihrer Melasse gereiniget haben; alle weniger gut abgelaufenen werden zur ferneren Reinigung auf die Seite gesetzt. Denn nur solche Hüte, deren Spitzen nicht höher als bis auf 4 Zoll mit Syrup imprägnirt sind, werden beim Decken ein gutes und reichliches Product liefern. Von den Hüten, die nicht so weit abgelaufen sind, und auch in den folgenden 8 Tagen es nicht werden, soll man lieber die Spitzen abschneiden, und den oberen von Melasse reinen Theil als Rohzucker verkaufen oder raffiniren. Die abgeschnittenen Spitzen zerhackt man in kleine Stücke, und gibt sie zum

Digitized by Google

möglichst vollständigen Abfliefsen ihres Syrups in eine Basterform. Sie können später zum Raffiniren verwendet werden. Hüte, die bei dem Lösen abgebrochen sind, werden gleichfalls entweder auf Rohzucker behandelt oder zum Raffiniren zurückgestellt.

Hat man die Hüte auf die angezeigte Weise sortirt, so wird die feste Rinde, die sich auf ihrer Oberfläche gebildet hat, mit einem kurzen, oben abgerundeten, scharfen Messer abgeschnitten, sodann die Zuckermasse etwa einen Zoll tief aufgelockert, und hierauf, entweder mit einem aus festem Holze gefertigten, oder besser eisernen Stampfer wieder mäfsig festgedrückt, und zwar so, dafs in der Mitte der Basis des Hutes eine kleine Vertiefung entsteht, wodurch dieselbe ein etwas concaves Aussehen gewinnt. Ist diese Operation mit allen Hüten, die gedeckt werden sollen, vorgenommen, so wird auf jeden Hut etwa 2 Pfd. eines dünnen Thonbreies gleichförmig ausgegossen. *)

Das Wasser des Thones löst eine gewisse Menge Zucker auf, und bildet mit demselben einen Syrup, der, indem er den Hut langsam durchdringt, die Mutterlauge, d. h. die den einzelnen Zuckerkrystallen anhängende Melasse aus denselben verdrängt. Nach 6 bis 8 Tagen ist der Thon nur noch feucht, und sich von dem Umkreise der Form weg und nach

---

*) Dieser Thonbrei wird also bereitet: weifser Töpferthon, der eine solche Mischung von Thon und Sand haben mufs, dafs er weder zu fett noch zu mager ist, d. h. das Wasser weder zu fest hält, noch zu leicht abgibt, wird mit etwa seinem doppelten Volum reinen Wassers übergossen, und das Ganze während eines halben Tages unter öfterem Umrühren zusammen stehen gelassen; hierauf gieſst man das klare Wasser ab, und wiederholt diese Operation noch einmal; endlich gibt man zum drittenmal frisches Wasser auf den Thon und vertheilt ihn mit diesem durch anhaltendes und starkes Rühren so, dafs ein gleichförmiger, etwas dünner Brei entsteht, den man dann entweder durch ein Sieb oder ein Seihbecken von Blech oder Kupfer durchgiefst, worauf er zum Decken geeignet ist.

der Mitte zu zusammengezogen, weshalb man die feuchte Thonscheibe wiederum so weit ausbreiten muſs, daſs sie die ganze Basis des Hutes wieder bedeckt, was am besten dadurch geschieht, daſs man sie vom Hute wegnimmt und einigemal mit ihrer oberen Fläche auf einen reinen Holzblock aufwirft. Drei bis vier Tage nach dieser Operation ist der Thon trocken geworden, er wird daher abgenommen und eine gleich dicke Lage frischen Thonbreies auf die Hüte gegeben, mit der man eben so verfährt wie mit der ersten.

Ist endlich auch die zweite Deckung trocken geworden, so nimmt man die Hüte vorsichtig aus den Formen, und sieht nach, ob sie bis in die Spitze weiſs sind, die, bei welchen dies nicht der Fall ist, werden besonders gegeben und zum drittenmal gedeckt. *)

Die völlig weiſsen Hüte läſst man, nachdem der Thon abgenommen worden, noch drei Tage in den Formen, damit der Syrup von der Spitze möglichst ablaufe.

Hierauf werden sie herausgenommen, auf ihre Basis gestellt, und die Form ein bis zwei Tage lang darüber gestülpt, damit der farblose Syrup, der sich noch in der Spitze des Hutes befindet, gleichförmig durch das ganze Brod sich verbreite. Ist dies geschehen, so nimmt man die Form weg, und läſst den Hut einige Tage in der Temperatur des Zuckerbodens stehen, worauf er sodann in die Trockenstube kömmt.

Der Syrup, der beim Decken abflieſst, ist dünner als gewöhnlicher Syrup und zeigt deshalb eine groſse Neigung

---

*) Will man nicht zum drittenmal decken, so werden die noch gefärbten Spitzen abgeschlagen, in kleine Stücke zerhackt, und zum Abflieſsen des Syrups in eine Basterform gegeben; sie können dann, wenn sie trocken geworden sind, entweder zerstoſsen und als gelber Mehlzucker verkauft, oder raffinirt werden; den obern weiſsen Theil gibt man sogleich in die Trockenstube.

Digitized by Google

zu gähren, weshalb man nicht versäumen mufs, ihn alle 2 — 3 Tage aus den Untersatztöpfen zu sammeln, und entweder gleich zu verkochen, oder doch wenigstens an einem kalten Ort aufzubewahren.

Die Temperatur des Zuckerbodens soll, man mag nun decken oder nicht, stets zwischen 18 bis 20° gehalten werden.

Es ist bisher blos von der Behandlung des Zuckers in Melisformen die Rede gewesen, wird aber die Zuckermasse in *Basterform* gefüllt, so hat man die Behandlung in einigen Punkten zu verändern.

Es wird dann nämlich etwas später, circa bei 69—70° gestört, aus dem Grunde, weil der Syrup in gröfserer Masse, folglich langsamer erkaltet, sich somit seine Krystalle gröfser ausbilden, welches man bis zu einem gewissen Grade durch das spätere Stören zu verhindern sucht. Auch werden die Formen erst nach 24 Stunden geöffnet, und auf die Töpfe gesetzt. Nach Verlauf von 3 — 4 Tagen, während welcher Zeit der gröfste Theil des Syrups vom Zucker abgeflossen ist, wird mit einer Art Hohlbohrer auf 5 — 6 Zoll Tiefe von der Spitze nach der Basis zu, ein Loch in den Hut gebohrt, wodurch man ein leichtes und schnelleres Reinigen des Zuckers von seiner Melasse zu bezwecken sucht. Nach 14 — 20 Tagen kann der Hut aus der Form genommen werden, wobei man verfährt, wie bereits bei den Melisformen beschrieben worden, indem man denselben auf seine Basis stellt, und durch öfteres Aufklopfen der Form auf den Boden, in Zwischenzeiten von einer Viertelstunde das Ablösen des Hutes bewerkstelligt. War die Form wohl genäfst, und wurde gut gestört, so fällt der Hut, wenn auch erst nach mehreren Stunden, aber sicher heraus; tritt aber der Fall ein, dafs er sich nicht loslöst, so mufs man zum Herausstechen des Zuckers seine Zuflucht nehmen. Zucker in Basterformen kann gerade wie der in Melisformen gedeckt werden.

Verkochen des vom Rohzucker abfliefsenden (Melasse), so wie des durch Decken erhaltenen Syrups, und Behandlung des Productes.

Jeder Syrup, oder was in der Hauptsache dasselbe ist, jede Auflösung des Zuckers in Wasser, hat, je nach ihrer gröfseren oder geringeren Dichte und Reinheit, und der Temperatur, in der sie sich befindet, eine geringere oder gröfsere Neigung in Gährung überzugehen, welche, wie Jedermann weifs, nichts anderes ist, als eine allmählige Zerstörung des Zuckers. Wünscht man daher aus dem vom Rohzucker abfliefsenden Syrup noch eine möglichst grofse Menge Zucker zu erhalten, so darf man nicht versäumen, wie bereits oben angeführt worden, alle 2 — 3 Tage denselben zu sammeln und ihn am besten sogleich wieder zu verkochen; falls man aber durch Mangel an Kesseln dies zu thun verhindert wäre, denselben wenigstens an einem möglichst kalten Orte bis zu der Zeit aufzubewahren, wo er verkocht werden kann. Im letztern Falle wird man indessen stets ein weniger günstiges Resultat erhalten, als wenn der Syrup sogleich wieder verarbeitet worden wäre, weil immer doch eine, wenn auch äufserlich nicht sichtbare Veränderung in dem Syrup während der Aufbewahrung vorgegangen ist.

Das Verkochen der Melasse aber geschieht folgendermafsen: Auf jeden Eindickkessel, dessen Dimensionen man oben angegeben findet, kommen 60 — 70 Pfd. Syrup; es wird sogleich ein lebhaftes Feuer unter den Kesseln angemacht, sodann ein Thermometer in den Syrup gesetzt und zu rühren angefangen. Nach etwa 15 Minuten ist die Temperatur auf 75° gestiegen; man regulirt nun das Feuer so, dafs diese Temperatur bei fortwährendem Rühren sich gleich bleibt. Nach kurzer Zeit (etwa nach einer halben Stunde) mufs schon versucht werden, ob der Syrup die Blasenprobe zeigt, und zwar auf dieselbe Weise, wie dieses beim Eindicken des ersten Syrups beschrieben worden.

Sobald der Syrup die Probe gibt, wird das Feuer schnell gelöscht, der Inhalt des Kessels sogleich in eine Basterform eingefüllt, und *ohne zu stören*, langsam in der Temperatur des Zuckerbodens erhalten lassen. Es ist übrigens nothwendig, immer auf zwei Kesseln zu gleicher Zeit einzudicken, damit man auf einmal so viel fertige Zuckermasse erhalte, dafs eine Basterform mit derselben angefüllt werden kann, weil dann der Syrup in gröfserer Masse, also langsamer auskühlt.

Manchem, der die Runkelrübenzuckerfabrikation etwas näher kennt, dürfte diese Art der Verkochung der Melasse, wenn nicht unmöglich, doch wenigstens unwahrscheinlich scheinen; allein, wenn alle vorhergehenden Operationen so ausgeführt wurden, wie sie in diesen Blättern angegeben sind, so ist das Verkochen der Melasse eine Manipulation, die ohne irgend eine Schwierigkeit mit der gröfsten Leichtigkeit von Statten geht, und noch eine ansehnliche Quantität eines guten Products liefert.

Das Verkochen des von den gedeckten Broden abfliefsenden Syrups geschieht auf dieselbe Weise, wie das der Melasse, nur mit dem Unterschiede, dafs man den Syrup, wenn er auf etwa 50° Temperatur gekommen ist, untersucht, ob er das Lackmuspapier nicht röthe; ist dies der Fall, so setzt man, ohne die Temperatur zu erhöhen, so lange klares Kalkwasser in kleinen Quantitäten unter Umrühren zu, bis geröthetes Lackmuspapier schwach gebläut wird. Ueberdies hat man noch darauf Rücksicht zu nehmen, dafs der Syrup der ersten Deckung nicht mit dem der zweiten vermengt eingekocht wird, weil der letzte natürlich ein schöneres Product als der erstere liefert.

Die Formen, in welche die durch das Verkochen der Melasse erhaltene Zuckermasse gegeben wurde, öffnet man erst nach zwei- bis dreimal 24 Stunden. Oft tritt der Fall ein, dafs im Anfange etwas Zucker mit dem Syrup abfliefst; man gibt dann während den ersten Tagen in die Oeffnung

der Form einen Stöpsel, in dessen Umkreis kleine Furchen eingeschnitten sind, wodurch zwar dem Syrup, nicht aber dem Zucker der Abfluſs gestattet wird.

Es ist gut, den Zucker der zweiten Verkochung, nachdem der gröſste Theil des Syrups abgelaufen ist, in eine Temperatur von 22 — 24° zu bringen, wodurch seine Reinigung sehr befördert wird. Nach 6—8 Wochen ist endlich der Zucker so weit von Melasse befreit, daſs er entweder gedeckt oder raffinirt werden kann.

Dr. Kodweiſs schlieſst seine kleine Schrift mit folgengen Worten.

Manchem unter den Lesern dürfte die Abhandlung dieses oder jenes Theils der Runkelrübenzuckerfabrikation zu kurz gefast scheinen, diesen erkläre ich hiemit, daſs, obgleich sich in diesen Blättern alles *Nothwendige* zum Gelingen der Arbeit, wenn auch oft nur mit kurzen Worten angeführt findet, ich dennoch jederzeit bereit bin, über jedweden Gegenstand mündlich oder schriftlich Belehrung und Auskunft zu ertheilen, so wie jeden Anstand oder Zweifel nach bestem Wissen zu beheben.

Zweite Abtheilung.

Botanik und Pharmakognosie.

Bemerkungen über die Tamarinden;

von

Prof. *Dierbach.*

In den Handbüchern der Pharmakognosie und Materia medica unterscheidet man gewöhnlich zwei Hauptsorten von

Tamarinden nach ihrem Vaterlande, nämlich *ostindische* von beinahe schwarzer Farbe, und *westindische*, die mehr trocken sind, eine gelbbräunliche Farbe haben und zugleich weniger beigemischte Saamen als die vorigen enthalten; überdem sollen die westindischen noch mit Zucker versetzt seyn.

Es mag dies alles seine Richtigkeit haben, dennoch ist es mehr als wahrscheinlich, dafs ein grofser Theil der bei uns in den Officinen vorhandenen Tamarinden weder aus Ostnoch aus Westindien kommt, sondern aus Aethiopien und dem glücklichen Arabien über Alexandrien gebracht wird. Enrico di Volmar, in seinem berühmten Werke (Abhandlung über die Pest, Berlin 1827), hat über diesen Gegenstand interessante Nachrichten mitgetheilt; er bemerkt ausdrücklich, *dafs die Tamarinden aus der Levante in Menge nach den Seehäfen Italiens und Frankreichs ausgeführt* und in Aegypten vielfältig verfälscht werden, jener weiche Teig, den wir unter dem Namen Tamarinden kennen, sey grofsentheils nur ein Kunstproduct, indem Tamarinden, auf die man keine Aufgüsse gemacht habe, ziemlich hart seyen und im Decoct oder Aufgusse das Vierfache der gewöhnlichen verfälschten Tamarinden gäben.

Nach Prosper Alpin machen die Araber die kleinen und grünen Tamarindenhülsen mit Carub-Honig, die gröfseren und reiferen aber mit Zucker ein, um sie als ein kühlendes, den Durst löschendes Mittel auf ihren Reisen durch die brennenden Sandwüsten Afrika's mit sich zu nehmen, und auch sonst als Arzneimittel sind sie in jenen Gegenden noch weit häufiger im Gebrauche, als dies selbst bei uns der Fall ist.

Weniger bekannt scheint der Umstand zu seyn, dafs auch die Blätter des Tamarindenbaums einen sauren Geschmack haben und gleich der Frucht als Purgirmittel benutzt werden können, und also in dieser Hinsicht mit den Sennesblättern übereinstimmen, jedoch haben die Tamarinden-Blätter noch den Vorzug, dafs sie zugleich anthelmintisch sind und in Aegypten gewöhnlich als ein Wurmmittel gegeben werden.

Bemerkungen über die officinellen Früchte der Eichen;

Von Demselben.

Es ist bekannt, dafs die Saamen des Eichbaums eine Stelle in den Pharmakopöen erhalten haben und daher in den Officinen vorräthig gehalten werden. Sehr gebräuchlich ist es, diese Saamen zu rösten und ein Decoct dieser so behandelten Früchte unter dem Namen *Eichel-Kaffee* trinken zu lassen. Solcher Eichelkaffee wird an manchen Orten in grofser Menge gebraucht; denn es gibt Aerzte, die ein sehr grofses Vertrauen auf seine Heilkräfte haben und ihn aufserordentlich häufig verordnen, so dafs manche Officin einen Centner oder mehr des Jahrs absetzt.

Unter solchen Umständen verlohnt es sich wohl der Mühe, besondere Aufmerksamkeit auf die Auswahl der zum medicinischen Zwecke einzusammelnden Eicheln zu verwenden, um so mehr, da diese Früchte in gar verschiedener Qualität vorkommen, was einen wesentlichen Einfluſs auf ihre Wirkungsart hat. —

Im mittleren und nördlichen Deutschland gibt es nur zwei Eichen-Arten, Quercus pedúnculata Ehrh. und Quercus Robur L., die sehr leicht an den Früchten selbst unterschieden werden, denn bei der ersten Art sind sie lang gestielt, während dieser Fruchtstiel bei der letzten mangelt. Von beiden werden die Eicheln ohne Unterschied in die Apotheken gebracht, aber die ersten verdienen ohne Zweifel den Vorzug, da sie süfser, weniger adstringirend und herbe, ein besseres Getränk liefern und den Heilzwecken des Arztes bei weitem mehr entsprechen.

Ein zweiter wohl zu bemerkender Umstand ist die schon oft beobachtete Thatsache, dafs in kalten und nassen Sommern die Eicheln nicht gehörig reifen, aufserordentlich hart

und herbe bleiben und dann ein Getränk liefern, das nicht selten Kolikschmerzen, Verstopfungen und andere Unbequemlichkeiten verursacht, was von den Eicheln, die in warmen Jahrgängen wuchsen, niemals beobachtet wird. Sind solche nicht zu haben, so sollte man die Kosten nicht scheuen gute Eicheln aus südlichen und wärmeren Gegenden zum medicinischen Gebrauche kommen zu lassen. Seit 15 und mehr Jahren mache ich schon in meinen pharmakologischen Vorlesungen auf diese für die Praxis gar nicht gleichgültige Dinge aufmerksam; es war mir daher sehr angenehm, dafs auch ein Pariser Arzt, Herr Dr. Perron, in einer Abhandlung, welche im Octoberhefte 1832 des Journal complementaire des Sciences médicales abgedruckt ist, diesen Gegenstand berührte. Ich theile einige Stellen daraus mit.

Anfänglich konnte ich, sagt Herr P., in Paris nur solche Eicheln erhalten, die in der Nähe der Hauptstadt oder in den angränzenden Gegenden eingesammelt waren; allein diese haben eine widerliche Schärfe und sind von einem öligen Wesen durchdrungen, das bei der Erwärmung einen Gestank eigener Art (sui generis) ausbaucht; sie liefern auch, wenn man sie mit aller Aufmerksamkeit und Sorgfalt röstet, nur einen unangenehmen Kaffee, den man lange in offenem Gefäfse kochen lassen mufs, um alles Oel daraus durch die Hitze zu entfernen, was nach dem Rösten noch übrig ist, und sich durch das Aufkochen in Wasser leicht verjagen läfst.

Später leisteten mir die Eicheln aus dem südlichen Frankreich bessere Dienste, sie sind weniger scharf als die aus der Umgegend von Paris und aus dem nördlichen Frankreich, und jenes widerliche ölige Wesen verflüchtigt sich bei ihnen schon gröfstentheils während des Röstens, doch bleibt immer noch etwas zurück, weshalb passend etwas Kastanien-Kaffee zugesetzt werden kann. Das Pulver dieser südlichen Eicheln ist sanfter anzufühlen und markiger als das andere. Gekocht gibt es dem Wasser ein etwas fettes Ansehen und macht es

süfser; doch ist es gut, etwas Milch zuzusetzen. Sonst gibt es ein angenehmes Getränk, das wie Milch-Kaffee aussieht und einen Haselnufs-Geschmack hat.

Wenn man einen guten Eichelkaffee haben will, so müssen zuvörderst die schimmlichen oder sonst verdorbenen Eicheln entfernt werden, dann röstet man den ganzen Vorrath, indem sie sich, wenigstens um Paris, in ihrer natürlichen Hülle nicht gut halten, und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefäfsen an einem trockenen Orte. Man mufs nur so viel davon pulvern, als man gerade braucht.

Zu einer Tasse Eichelkaffee nimmt man einen Löffel voll des Pulvers, das man in das kochende Wasser einrührt und bei offenem Gefäfse einige Minuten lang aufwallen läfst, nimmt es dann vom Feuer ab, läfst es absetzen, schüttet die Flüssigkeit ab und setzt nach Belieben Zucker zu.

Seit drei Jahren bediene ich mich nur dieser südlichen Eicheln, aber man trifft sie in Paris nur in wenigen Apotheken an; die meisten Apotheker machen sich keinen Scrupel daraus, Eicheln von Vincennes oder aus dem Walde von Boulogne statt jener des Südens zu verkaufen. Die meisten, die man so erhält, sind unbrauchbar, denn man mufs sie so lange brennen, bis sie fast verkohlt sind, um ihnen den widerlichen Geschmack zu nehmen, und so verlieren sie denn alle Heilkräfte und Wirkung.

Seit ungefähr 15 Monaten liefs mir ein Apotheker, der in Handelsverhältnissen mit Spanien steht, Eicheln aus den Gegenden jenseits der Pyrenäen kommen: sie sind bei weitem besser als die französischen, wie man denn weifs, dafs während der Kriege auf der Halbinsel die französischen Soldaten in den Wäldern sich öfters mit Eicheln nährten, was man als ein Wunder von den frühern Bewohnern Europa's erzählt, die dasselbe thaten, als sich die Civilisation noch in einem sehr niedrigen Grade befand.

Aus den Provinzen Mancha und Estremadura schickt man zwei Eichelsorten: eine kleine, ungefähr so grofs wie die

Digitized by Google

unsrige, aber weniger länglich, tiefer gefärbt und röther als selbst die unserer südlichen Provinzen. Sie schmecken noch stark gerbestoffig, aber sie haben jenen widerlich scharfen Geschmack der französischen keineswegs. Ihr Fleisch ist fett und sanft anzufühlen, wie eine sehr feine auf dem Porphyr geriebene Substanz. (Quercus Ilex?)

Die andere Sorte wird von den Landleuten der Halbinsel gesammelt, um sie später zu essen, wie bei uns Nüsse und Haselnüsse. Aber diese hält sich nicht lang, und 8 Monate nach der Erndte findet man selbst in Spanien noch kaum dergleichen. Diese ist es, welche unsere Soldaten afsen. Sie ist grofs, dick, lang, von 1 Zoll Höhe und 4 — 5 Linien im Durchmesser. Aufsen sind sie fast gefärbt wie unsere gewöhnlichen reifen Haselnüsse. (Quercus Esculus.)

Diese Art ist sehr reich an einer amylumhaltigen Faecula, sie ist sehr süfs und schmeckt schon roh besonders angenehm; ihr Geschmack ist nicht styptisch, das Fleisch ist fett anzufühlen, und obgleich es etwas brüchig ist, doch am besten mit frisch gekochten jungen Kartoffeln zu vergleichen. Diese spanischen Eicheln liefern geröstet und auf gewöhnliche Art zubereitet einen ganz excellenten Kaffee, der vortrefflich schmeckt und die Farbe des gewöhnlichen Kaffee hat, so dafs auch Gesunde ihn ohne oder mit Milch mit dem gröfsten Wohlbehagen trinken können; für Kranke ist er aber besonders zweckmäfsig, da er leicht vertragen wird und zumal bei chronischen Krankheiten der Digestion die besten Dienste leistet.

Dritte Abtheilung.

Nachrichten und Versuche vermischten Inhalts.

Vergiftungen mit Chrompräparaten;

von

T. J. Ducotel.

Das reine metallische Chrom hat, soviel man weifs, keine schädliche Wirkung auf den Organismus, über die Wirkung der grünen Chromoxydsalze ist eben so wenig sicheres bekannt, es ist aber wahrscheinlich, dafs sie giftig sind.

Unter allen Chromverbindungen ist die Chromsäure so wie ihre Salze im hohen Grade giftig; sie hat einen sehr zusammenziehenden sauren Geschmack, verursacht auf der Haut gelbe Flecke, die durch Alkalien wieder hinweggenommen werden, durch Waschen mit Wasser werden sie nicht entfernt. Wenn man auf die unbedeutendste Verletzung der Haut Chromsäure bringt, so entsteht daraus ein sehr schmerzhaftes Geschwür. Ohne Zweifel rühren die Geschwüre an den Händen der Färber in Glasgow von der Chromsäure des sauren chromsauren Kali's her, von dem man in der Färberei so ausgedehnten Gebrauch macht. Diese Geschwüre haben, ohne in der Umgebung sich zu verbreiten, eine grofse Neigung an Tiefe zuzunehmen, so dafs sie zuweilen durch den Arm oder die Hand hindurch gehen.

Die eigenthümlichen Wirkungen des sauren chromsauren Kali's sind in unserer Stadt (Baltimore), wo grofse Quantitäten fabricirt werden, sehr bekannt. Dr. Baer hat mehr wie zwanzig verschiedene Fälle beobachtet. Ueberall, wo die Haut nur im geringsten verletzt war, gab das doppelt chromsaure Kali Veranlassung zu einem tiefen Geschwür, welches durch kein Mittel geheilt werden konnte. Derselbe Arzt be-

merkte ferner, dafs an Stellen des Körpers Geschwüre entstanden, die nie mit der Auflösung des chromsauren Kali's in Berührung gekommen waren; er schrieb dieses den mit Chromsäure beladenen Wasserdämpfen zu.

Man kann nicht zweifeln, dafs die Chromsäure, in den Magen gebracht, die reitzenden und zerstörenden Wirkungen der andern Mineralsäuren, so wie die nämlichen Entzündungserscheinungen hervorbringen würde.

Chromsaures Bleioxyd kann, seiner Base und Säure wegen, als zwiefach giftig betrachtet werden. Das neutrale Kalisalz würde, verschlungen, wahrscheinlich eine vielleicht nicht heftige Entzündung hervorbringen.

Das doppelt chromsaure Kali ist hinsichtlich seiner giftigen Wirkungen unter allen Chrompräparaten das interessanteste. C. Gmelin hat durch Versuche seine Wirkung auf den Organismus ausgemittelt. Bei einem Hunde, dem ein Gran in die Halsader eingesprützt wurde, bemerkte man keine besondere Erscheinungen, durch 4 Gran hingegen wurde ein unaufhörliches Erbrechen hervorgebracht, das nach 6 Tagen den Tod zur Folge hatte. 10 Gran brachten augenblicklichen Tod hervor. Dieses Salz bringt, unter die Haut gebracht, noch merkwürdigere Erscheinungen hervor, es scheint eine Entzündung der Membrane zu bewirken, welche die inneren Wände der Respirationsorgane bedeckt. 1 Quentchen unter die Haut eines Hundes gebracht, brachte zuerst eine Niedergeschlagenheit und Widerwillen gegen die Nahrung hervor; den zweiten Tag zeigte sich Erbrechen und durch die Augen wurde eine eiterartige Materie abgesondert, den dritten Tag zeigte sich Lähmung der hinteren Extremitäten, den vierten konnte das Thier nur mit Schwierigkeit athmen und schlucken und den sechsten erfolgte der Tod.

Die Stelle, an welche das Pulver gebracht worden war, zeigte sich nur wenig entzündet, aber der Kehlkopf, die

Bronchien und die kleinsten Verzweigungen der Luftröhre enthielten Stücke von einer fasrigen Materie, eben so die Nasenlöcher, und das Weifse im Auge war mit Schleim bedeckt. In einem andern Versuche mit einem Hund entstand ein Ausschlag auf dem Rücken und die Haare fielen aus.

Wir sind in unserer Stadt Zeuge mehrerer Vergiftungen mit saurem chromsauren Kali gewesen; ein Arbeiter, 35 Jahre alt, in der Absicht vermittelst eines Hebers eine Auflösung von doppelt chromsaurem Kali abzuziehen, bekam eine kleine Portion davon in den Mund. Er glaubte anfangs alles ausgespieen zu haben, aber kaum waren einige Minuten verflossen, so fühlte er eine grofse Hitze in der Halsgegend und dem Magen, es stellte sich ein heftiges Erbrechen ein, welches bis zum Tode, der nach 5 Stunden sich einstellte, anhielt.

Was für das saure Kalisalz gesagt ist, gilt natürlich auch für das saure chromsaure Natron, obgleich man diesem nur in den Laboratorien begegnet.

Der Körper des Individuums, von dem so eben die Rede war, zeigte folgende Veränderungen: Die Schleimhaut des Magens, des Duodenums und etwa ⅕ der Schleimhaut des Leerdarms waren theilweise zerstört, man konnte mit einem Holz das Wenige, was noch da war, hinwegnehmen. Der untere Theil des Darmkanals war nicht angegriffen.

Man fand bei der Section eines Hundes, welcher 15 Minuten nach der Verschluckung einer zweiten Gabe einer gesättigten Auflösung von doppelt chromsaurem Kali getödtet worden war, nachdem sich schon heftiges Erbrechen eingestellt hatte, dafs die Schleimhaut des Mundes in der ganzen Ausdehnung der ersten Wege sehr dick und sehr entzündet war. An der grofsen Biegung des Magens, der Herzöffnung gegenüber, war die Schleimhaut krebsartig und konnte mit dem Finger hinweggenommen werden, das Bauchfell und die Magenhaut waren ebenfalls sehr angegriffen.

Die Behandlung bei Vergiftung mit saurem chromsauren Kali beschränkt sich auf die Anwendung von kohlensaurem Kali oder Natron und die freie Säure des sauren Salzes, welcher vorzüglich die schädliche Wirkung zugeschrieben werden muſs, zu neutralisiren. Man behandelt alsdann die Entzündung mit den gewöhnlichen Mitteln.

(Journal of the Philadelphie college of pharmacy No. 4. Janv. 1834. Journ. de chim. med. X. 438.)

Ueber die Darstellung und Zusammensetzung des Schweinfurtergrüns; *)

von

E. Ehrmann.

Vor etwa 20 Jahren wurde unter dem Namen Schweinfurtergrün eine Farbe in den Handel gebracht, welche sich durch Glanz und Lebhaftigkeit auszeichnete. Lange vorher, ehe diese Farbe unter ihrem jetzigen Namen bekannt wurde, war ihre Darstellung in Wien unter dem Namen Wienergrün, Mitisgrün, ein Geheimniſs, welches nur wenige Fabrikanten besaſsen. Nur in dem wohlfeilern Preis unterschied sich das Schweinfurtergrün von dem Wienergrün, er war aber die Ursache, daſs sich der Verbrauch dieser Farbe in alle Länder verbreitete.

Die fabrikmäſsige Darstellung des Schweinfurtergrüns, welches auch in den kleinsten Versuchen einen zuverlässigen Ertrag gibt, ist folgende:

---

*) Die Versuche über diese Verbindung sind von dem Verfasser, einem sehr talentvollen jungen Chemiker, in meinem Laboratorium angestellt worden. *J. L.*

10 Theile Grünspan werden mit so viel Wasser von 50 —55° gemischt, dafs hierdurch ein mäfsig dünner Brei entsteht, den man, um die Weintrebern oder Kupfertheilchen von dem basisch essigsauren Kupferoxyd zu trennen, durch ein feines Haarsieb schlägt. Diesen Brei trägt man noch warm in eine Auflösung von 8 Theilen gepulverter arseniger Säure in 100 Th. Wasser, welche in einem kupfernen Kessel im sprudelnden Kochen erhalten wird. Das Eintragen geschieht schnell, während man so starkes Feuer gibt, dafs das Kochen der Arsenikauflösung nicht unterbrochen wird. Nach einigen Minuten ist die Farbe gebildet. Wird der Grünspan zu kalt eingetragen, oder ist die Auflösung der arsenigen Säure im Kochen unterbrochen worden, so ist der Niederschlag schmutzig gelbgrün, in diesem Fall setzt man etwas Essig der Flüssigkeit zu, kocht einige Minuten lang und überläfst die Flüssigkeit bis zum Erkalten sich selbst. Nach dieser Zeit ist der schmutzige Niederschlag ebenfalls krystallinisch geworden und in Schweinfurtergrün übergegangen.

Da die arsenige Säure sich schwierig in reinem Wasser löst, so wird, um die Auflösung zu beschleunigen, von manchen Fabrikanten dem Wasser auf die 8 Th. arsenige Säure $^1/_{16}$ Th., auf 8 Pfund z. B. 2 Loth gereinigte Pottasche zugesetzt, aber vor der Vermischung mit dem Grünspan wird durch Zusatz von Essig das kohlensaure Kali vorher wieder neutralisirt.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Farbe abgesetzt hat, ist sauer, enthält noch arsenige Säure und Kupferoxyd und wird bei einer zweiten Operation mit grofsem Vortheil zur Auflösung der arsenigen Säure anstatt des Wassers benutzt.

Vermischt man eine kochende Auflösung von gleichen Theilen neutralem essigsaurem Kupferoxyd und arseniger Säure in Wasser, so entsteht sogleich ein sehr häufiger voluminöser Niederschlag von schmutzig olivengrüner Farbe; läfst man ihn

Digitized by Google

nun mit der Flüssigkeit langsam erhalten oder einige Stunden stehen, so verliert er seine gelatinöse Beschaffenheit, er sinkt zusammen, wird körnig krystallinisch und nimmt die prächtig grüne Farbe des Wienergrüns an. Die Verbindung besitzt eine noch glänzendere Farbe, wenn man unmittelbar nach der Mischung ein der Flüssigkeit gleiches Volumen kaltes Wasser zusetzt.

Wenn man die Mischung, anstatt sie sich selbst zu überlassen, einige Augenblicke kocht, so geschieht der Uebergang zu der krystallinischen Farbe in einigen Minuten.

Der Unterschied in der Farbennüance rührt lediglich von der Gröfse der krystallinischen Körner her; auf dem Farbsteine fein gerieben, ist ihr Ansehen völlig gleich.

Die reine Verbindung, welche nach den zuletzt angeführten Methoden erhalten worden war, wurde zu den folgenden analytischen Versuchen angewendet.

Das Schweinfurtergrün ist eine Doppelverbindung von Essigsäure, arseniger Säure und Kupferoxyd; es ist in Wasser ganz unlöslich; alle Mineralsäuren, selbst concentrirte Essigsäure, entziehen ihm Kupferoxyd und hinterlassen weifse arsenige Säure. Eben so wird es durch fixe Alkalien zerlegt, nur dafs in diesem Fall Kupferoxyd zurückbleibt. Wird die alkalische Flüssigkeit, welche die arsenige Säure aufgenommen hat, mit dem zurückgebliebenen Kupferoxyd gekocht, so wird dieses durch die arsenige Säure zu Oxydul reducirt; das Oxyd, was zuerst schwarz ist, wird beim Kochen orangeroth. Vauquelin hat dieselbe Erscheinung bei dem Scheelschen Grün beobachtet. Man kann dies Verfahren benutzen, um sich leicht und schnell Kupferoxydul darzustellen. Ammoniak löst es ohne Veränderung mit der bekannten blauen Farbe auf.

Durch Behandlung mit Kali liefs sich die Base als Kupferoxyd leicht bestimmen, aber die Bestimmung der arsenigen

Säure und Essigsäure war mit viel Schwierigkeiten verbunden. Die Bestimmung als Schwefelarsenik konnte kein genaues Resultat geben, weil die alkalische Auflösung, der Reduction des Kupferoxyds wegen, neben arseniger Säure auch Arseniksäure enthält; vermittelst gasförmiger Chlorwasserstoffsäure liefs sich die Abscheidung der arsenigen Säure leichter bewerkstelligen. Die Verbindung wurde in einem Strome salzsaurem Gas gelinde erwärmt, es destillirte Arsenikchlorür ab, welches in Wasser aufgelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure in Aurumpigmentum verwandelt wurde.

Das Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure war folgendes: die Verbindung wurde in verdünnter Schwefelsäure bei sehr gelinder Wärme, bei welcher sich noch keine Essigsäure verflüchtigen konnte, aufgelöst; die Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffsäure von den Metallen befreit, und die filtrirte rückständige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt; aufs neue filtrirt, konnte die klare Flüssigkeit nur noch essigsauren Baryt enthalten, dessen Säure aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts bestimmt wurde, welcher durch überschüssige Schwefelsäure daraus niedergeschlagen wurde.

Die Verbrennung einer Portion Schweinfurtergrüns mit Kupferoxyd, ganz nach der Art wie man eine organische Analyse anstellt, gab ferner eine gewisse Portion Kohlensäure, aus welcher der gesuchte Essigsäuregehalt der Verbindung leicht berechnet werden konnte, indem man weifs, dafs 4 Atome Kohlensäure dem Kohlenstoffgehalt von 1 At. Essigsäure entsprechen. Auf diese Weise wurden erhalten aus 100 Theilen:

Kupferoxyd	31,666
Arsenige Säure	58,699
Essigsäure	10,294
	100,659

entsprechend einer Verbindung von 4 At. Kupferoxyd, 3 At. arseniger Säure und 1 At. Essigsäure $\overline{A} + CuO + 3As_2\overset{+}{O}_3CuO$.

Die Rechnung liefert nach dieser Formel:

Kupferoxyd	31,243
Arsenige Säure	58,620
Essigsäure	10,135
	100

Ueber die Mittel, um Verfälschungen von Schriften zu entdecken;

von

A. Chevallier.

Es ereignet sich zuweilen, dafs der Apotheker von einer gerichtlichen Behörde aufgefordert wird, durch chemische Mittel Verfälschungen von Schriften, Wechsel, öffentlichen Acten etc. nachzuweisen oder zu entdecken; in jedem Fall ist eine Kenntnifs derselben für das Leben von Nutzen, und wir geben deshalb einen Auszug über diesen Gegenstand aus einer gröfseren Arbeit von Chevallier, welche in dem Journal de chimie médicale X. p. 392 erschienen ist.

D. R.

Die Fälschung von Schriften geschieht entweder durch Anwendung von mechanischen Mitteln, indem geschriebene Stellen durch Radiren entfernt und durch andere Schrift ersetzt worden sind, oder durch gänzliches Hinwegnehmen der Schrift durch chemische Agentien, Chlor, Säuren u. s. w.; zuletzt hat der Untersuchende zuweilen zu entdecken, ob auf Papier eine Schrift vermittelst sogenannter sympathetischer Dinten befestigt worden ist.

Die radirten Stellen entdeckt man leicht, wenn man das Papier zwischen das Auge und Licht hält, sie sind dünner und durchscheinender als die nicht angegriffenen. Zuweilen werden auf der entgegengesetzten Seite der Schrift auf das Papier Streifen von anderm Papier geklebt, um die Entdeckung dieser Stellen dem Auge zu entziehen; in diesem Fall muſs man durch Eintauchen in Wasser das Papier erweichen und die Streifen mit Vorsicht zu entfernen suchen. Vermittelst einer Lupe gelingt es ebenfalls, gekratzte, dünner gemachte und zerrissene Stellen zu entdecken; man hat seine Aufmerksamkeit auf die Farbe der Dinte zu wenden, denn nur sehr selten nimmt eine spätere oder frühere Schrift, selbst wenn die Dinte die nämliche seyn sollte, die nämliche Farbe an. Man hat ferner auf die Gleichförmigkeit in dem Ansehen des Papiers Rücksicht zu nehmen, man bemerkt zuweilen Stellen von verschiedenem Ansehen, welches von einem theilweisen Waschen oder Leimen herrühren kann; geflossene Schrift findet man sehr häufig auf den radirten Stellen. Durch das Befeuchten des Papiers entdeckt man leicht, ob eine Stelle radirt und nachher, um das Flieſsen der Dinte zu verhüten, mit gepulvertem Harz überstrichen worden ist, denn das Harz nimmt das Wasser nicht an; ist es an einer Stelle mit Leim überstrichen worden, so besitzt es an derselben eine weniger weiſse Farbe, fährt man mit einem heiſsen Bügeleisen über diese Stelle, so nimmt sie eine von den andern Papierstellen verschiedene Färbung an.

Ungleich gefärbte Stellen auf dem Papier, Flecken mit gefärbten Rändern, oder die weiſser sind als das übrige Papier, zeigen häufig eine Bearbeitung der Schrift durch chemische Hülfsmittel an.

Anwendung der Wärme. Die erste Probe, welcher man eine verfälschte Schrift unterwerfen kann, ist folgende: Man

legt das Stück zwischen zwei Blätter Löschpapier und fährt nun mit einem mäfsig heifsen Bügeleisen mehrmal darüber hin und her. Sehr häufig kommt es vor, dafs Papier, welches dem Ansehen nach ganz weifs ist, nach dieser Operation sich mit gefärbten Stellen bedeckt und man Ueberreste der hinweggenommenen Dinte mit röthlichgelber Farbe zum Vorschein kommen sieht, welche sehr häufig so deutlich sind, dafs man die ehemalige Schrift lesen kann, wenn man sie mit einer Galläpfelabkochung befeuchtet.

Auf Stempelpapier, welches zu einem Actenstück schon gedient hatte, wird von den Fälschern sehr oft, mit Schonung des Stempels, die Schrift durch Chlor oder Säuren zerstört und als neu verkauft. Meistens reicht die Anwendung des heifsen Eisens hin, um diesen Betrug zu entdecken.

Anwendung des Wassers. Reines destillirtes Wasser kann häufig dazu dienen, um dem Untersuchenden eine Schriftverfälschung zu entdecken. Die radirten Stellen saugen das Wasser leichter ein, und die ausgekratzten Buchstaben erscheinen sehr oft wieder und lassen sich, gegen das Licht gehalten, lesen, indem sie durch das Wasser durchscheinend geworden sind. Mit diesem Mittel entdeckte Chevallier die Fälschung eines Todtenscheins, auf welchem die Schrift durch chemische Mittel entfernt und das Papier an den geschriebenen Stellen dünner geworden war. In einem Brief, den ein Gefangener an eine andere Person schrieb, in welchem er diese Mittel an die Hand gab, um einen Wechsel auf eine geringe Summe in einen andern von höherem Werth zu verwandeln, konnte durch Anwendung chemischer Mittel kein einziger Buchstabe zum Vorschein gebracht werden, und dieser Brief liefs sich nach der Befeuchtung mit Leichtigkeit lesen, indem hierdurch die Buchstaben durchscheinend wurden.

Das Befeuchten geschieht am zweckmäfsigsten mit einem reinen weichen Pinsel.

Anwendung von Alkohol. Eine auf einem Blatt Papier radirte Stelle, welche mit pulverisirtem Harz behandelt worden ist, nimmt das Wasser nicht oder nur schwierig an; wird diese Stelle mit Alkohol befeuchtet, durch Pressen zwischen Fliefspapier davon wieder befreit und langsam getrocknet, so läfst sich nun auf diese Stelle nicht mehr schreiben, ohne dafs sich die Dinte in dem Papier verbreitet oder dafs sie durchschlägt.

Anwendung von Pflanzenfarben. Wenn die Schrift auf dem Papier durch Anwendung von Säuren und Alkalien zerstört wurde, so ist es dem Fälscher unmöglich, ohne das Papier zu verletzen, die letzten Spuren der Säuren oder Alkalien durch Waschen daraus zu entfernen, und das geröthete oder blaue Lackmuspapier gibt ein sehr zuverlässiges Mittel, um diesen Gehalt durch Veränderung seiner Farbe nachzuweisen. Man nimmt ein Blatt mit Lackmus schwach blaugefärbtes Papier, befeuchtet es mit Wasser und legt es auf ein gleich grofses Stück sehr dünnes ungeleimtes Seidenpapier (Fliefspapier), so dafs beide nur eins bilden. Das Blatt, was man prüfen will, wird nun, ebenfalls befeuchtet, auf das Seidenpapier gelegt und das Ganze zwischen zwei Büchern Papier gepreſst. Nach einer Stunde untersucht man das Lackmuspapier, sind einige Stellen roth geworden, so hat man an diesen eine Fälschung zu vermuthen. Auf dieselbe Art wird durch sehr schwach geröthetes Lackmuspapier ein Alkaligehalt entdeckt.

Wenn man nun das Actenstück mit destillirtem Wasser zusammenbringt, so läfst sich durch die gewöhnlichen Reagentien leicht auffinden, welche Säure zu der Zerstörung der Schrift angewendet worden ist; salpetersaures Silber zeigt an, ob das Papier mit Chlor oder Salzsäure behandelt worden ist, Barytsalze die Schwefelsäure etc.

Anwendung verschiedener Reagentien. Wenn die Schrift

durch Säuren zerstört, aber das Eisen der Dinte, was sich in der Säure aufgelöst hat, durch Waschen nicht gänzlich entfernt worden ist, so gelingt es sehr oft, durch Anwendung einer Auflösung von Gallussäure, Blutlaugensalz oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium die Schrift wieder zum Vorschein zu bringen; man muſs, ehe man sein Urtheil abgibt, die mit einem dieser Reagentien befeuchtete Schrift mehrere Tage liegen lassen, weil oft erst nach 14 Tagen die Schrift sichtbar wird.

Ist ein Papier mit sympathetischer Dinte beschrieben, so kommt diese, im Fall es irgend ein Metallsalz war, durch eins der genannten Reagentien zum Vorschein. Ist das Papier oder die Zwischenlinien einer Schrift mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Alaun beschrieben worden, so wird die Schrift sichtbar, wenn man sie über brennende Kohlen hält oder mit einem heiſsen Eisen darüber fährt. Die Buchstaben werden alsdann schwarz oder braun, indem an diesen Stellen das Papier zuerst durch die Hitze verkohlt wird.

Wenn mit Milch auf das Papier geschrieben worden war, so sind die Buchstaben nach dem Eintauchen desselben in Wasser lesbar. Ist auf das Papier mit einem klebrigen Pflanzensaft oder ähnlichem geschrieben worden, so kann man die Schrift sichtbar machen, wenn vermittelst eines feinen Siebes Kohlenstaub auf das Papier verbreitet wird, man legt alsdann ein Stück reines Papier obendrauf und preſst. Wenn durch Schütteln des Blatts das Pulver entfernt wird, so bleibt an den beschriebenen Stellen eine Portion hängen, welche sodann das Erkennen der Schrift und ihre Bedeutung zu entziffern gestattet.

Neues Mittel um dauerhaft auf Zink zu schreiben;

von

H. Braconnot.

Gewöhnlich bezeichnet man die Pflanzen in botanischen Gärten mit Blechschildern, worauf die Namen der Pflanzen mit Oelfarbe geschrieben sind. Obgleich diese Bezeichnungsweise sehr schön ist, so hat sie doch den Nachtheil, dafs sie, dem Witterungswechsel ausgesetzt, nicht lange dauert. Die folgende Vorschrift gibt eine Tinte, mittelst welcher man eine Bezeichnung erhält, die nicht nur der Witterung, sondern auch der Reibung sehr gut widersteht:

Grünspan	1	Thl.
Salmiak	1	»
Kienrufs	½	»
Wasser	10	»

Grünspan und Salmiak werden gepulvert mit dem Kienrufs sorgfältig gemischt und in kleinen Portionen mit dem Wasser zu einer homogenen Masse angerührt, die man beim Gebrauch öfters umrührt. Die damit erhaltene Schrift tritt nach einigen Tagen dauerhaft hervor. Man kann sich dieser Tinte auch zur Bezeichnung anderer Gegenstände, als Schlüssel etc. etc., bedienen.

(Auszug a. d. Annales de chimie et de physique Bd. 55. S. 319.)

Vierte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Icones Plantarum officinalium oder Sammlung officineller Pflanzen mit lithographirten Abbildungen und Beschreibungen von Dr. Th. Fr. Ludw. Nees von Esenbeck, o. o. Professor an der königlichen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn. Erster Supplementband mit 120 Tafeln in Folio und eben so viel Folioblättern Text. Düsseldorf bei Arnz et Comp. 1834.

Mit dem unlängst erschienenen 5ten Hefte ist der erste Supplementband dieses schönen Werkes geschlossen, welcher theils Nachträge und Berichtigungen des Hauptwerkes, theils alles Neue im Gebiete der medicinisch-pharmaceutischen Botanik enthält. Die Einrichtung desselben ist der des Hauptwerkes ganz gleich, da jedes Heft aus 24 schön colorirten Abbildungen officineller Pflanzen auf Foliotafeln und eben so vielen halben Bogen Text besteht. Was die Bearbeitung der abgehandelten Gegenstände betrifft, so dürfen wir uns auf die frühern Recensionen des Hauptwerkes beziehen und wohl aussprechen, dafs die gediegenen Arbeiten des von jedem Pharmaceuten verehrten Verfassers immer zu den angenehmsten Erscheinungen unserer Literatur gehören, an denen man die Liebe des Verfs. zu seinem Berufe leicht erkennt. In dieser Voraussetzung glauben wir auch den Lesern der Annalen durch ein Inhaltsverzeichnifs dieses Bandes, begleitet von einigen Notizen aus dem Texte, einen wesentlichen Dienst zu erzeigen, da das ganze Werk wohl nicht in die Hände eines jeden gelangt ist.

Wir folgen hierbei dem Conspectus nach dem natürlichen Systeme, welcher, so wie ein alphabetisches Register, dem Bande vorgedruckt ist.

Fam. Fungi trib. Conyomycetei.

Sphacelia segetum Leveille. Wir erhalten hier die erste Abbildung des Pilzes, durch dessen Gegenwart *auf* dem Fruchtknoten der Getreidearten und besonders des Roggens die krankhafte Veränderung dieses Theiles und die Entstehung des sogenannten Mutterkorns bedingt wird. Dasselbe ist demnach ein krankhaft veränderter Fruchtknoten, welche Ansicht jetzt wohl allgemein angenommen wird und den vielen Hypothesen über die Entstehung desselben ein Ziel setzt. Der Angabe über die Bestandtheile desselben müssen wir noch die Erinnerung an die seitdem erschienene Arbeit über das Mutterkorn von Wiggers *) hinzufügen, die der Herr Verf. auch nachträglich beim Artikel Zea Mays anführt. Ueber seinen Werth als Arzneimittel findet man eine Zusammenstellung im pharmac. Centralblatte 1834. No. 11. und No. 25.

Fam. Equisetaceae.

Equisetum arvense L. Noch hier und dort sind die unfruchtbaren geruchlosen und selbst im frischen Zustande wenig scharfschmeckenden Wedel als Herb. Equiseti im Gebrauche. Ueber die chemischen Bestandtheile dieser Art ist bis jetzt nichts bekannt; wir besitzen aber eine Analyse des E. fluviatile von Braconnot, wobei der bedeutende Gehalt an Kieselerde vorzüglich in physiologischer Hinsicht auffallend ist. Es läfst sich wohl vermuthen, dafs die nahe verwandten Arten ähnliche Zusammensetzung haben. In den Wurzelknollen des E. arvense fand Smelowsky einen Gehalt von 18 Procent Stärkmehl mit Kleber und Schleimzucker, und in Chili werden die Wurzeln des E. bogotense H. et B. als ein Diureticum gebraucht. **)

Gramineae.

Zea Mays L. Das herrliche Bild dieses schönen Grases

*) Annalen der Pharmac. Bd. I. S. 129 — 181.
**) Ebendas. Bd. IV. S. 320.

erinnert uns an die Verwandtschaft der Gräser mit den Palmen. Die männlichen Blüthen wurden von Dr. Andrieux als ein wirksames Diureticum gerühmt. Ueber die chemischen Bestandtheile derselben ist noch nichts bekannt und daher um so mehr zu einer Analyse derselben aufzufordern, als der Landmann auch in vielen Gegenden die bitterschmeckenden Blüthen (Antheren) des Roggens als ein Mittel wider intermittirende Fieber rühmt. Die Cultur dieser Pflanze in den wärmern Gegenden Deutschlands ist nicht genug zu empfehlen, da sie unter allen Futterpflanzen die trefflichste Nahrung für die Pferde gibt. Die Stengel derselben schmecken ausnehmend süfs und scheinen zur Zuckerbereitung aufzufordern; nach den Erfahrungen des Ref. rührt der süfse Geschmack aber von einem Gehalt an Schleimzucker her, der durch Reinigungsversuche nur einen braunen Syrup lieferte. In Columbien entsteht in den niedrig liegenden Gegenden durch eine Sphacelia eine ähnliche Mifsbildung des Fruchtknotens dieses Grases, die wir Mutterhorn nennen, und die sich ebenfalls durch eine narkotisch-giftige Wirkung auf Menschen und Thiere auszeichnet.

Colchiceae.

Veratrum officinale Schldl. Der Hr. Verf. gibt uns hier das erste Bild einer Pflanze, die Schiede auf dem östlichen Abhange der mexicanischen Anden entdeckte. Sie zeichnet sich durch eine Zwiebelwurzel, linienförmige lang zugespitzte Blätter und ein Nektarium am Grunde der Blumenblätter aus, worin vielleicht alle amerikanischen Arten übereinstimmen und dann ein subgenus der Gattung Veratrum bilden würden. Die Früchte dieser Pflanze stimmen vollkommen mit dem Sem. Sabadill. der Officinen überein, daher anzunehmen ist, dafs aller im Handel vorkommende Sabadillsaamen aus Mexico und nicht von den Antillen, wo V. Sabadilla zu Hause ist (dessen Saamen gegenwärtig nicht vorzukommen scheinen), zu uns

gebracht werde. Wir bemerken hierbei noch, dafs Couerbe aufser dem Veratrin noch ein krystallisirbares Alcaloid im Sabadillsaamen auffand und Sabadillin nannte. *)

Liliaceae.

Allium sativum L. und Allium Victorialis L. Die frische Zwiebel ersterer Pflanze benutzt man zum Succ. Allii, dessen Hauptbestandtheil ein sehr scharfes schwefelhaltiges ätherisches Oel ist. Dafs die Ostindier aus der Wurzel dieser Pflanze ein *fettes* Oel pressen und als Fiebermittel brauchen **) mufs Ref. bezweifeln. Die getrocknete Zwiebel des A. Victorialis wird als Rad. Victorial. long. benutzt, während ehemals die Rad. Victorial. rotund. von Gladiolus commun. gesammelt wurde.

Asparagaceae.

Smilax medica Schldl. Eine neue von Schiede in den Wäldern von Mexico entdeckte Pflanze, deren Bild uns hier zum erstenmale gegeben wird und von der die unter dem Namen Sarsaparilla von Veracruz im Handel vorkommende Wurzel abstammen soll. Das Kapitel über Sarsaparilla bedarf gewifs vor andern noch einer nähern Sichtung und Feststellung der Charaktere einer guten Waare. Genannte Sorte scheint mit zu den bessern zu gehören, wenigstens ist sie ihrer dichtern Rindensubstanz wegen den mehligen (amylumreichern) gewifs vorzuziehen; sie zeichnet sich aufserdem durch die vielen feinen Längsfurchen und ins Gelbliche neigende Farbe ihrer Oberfläche aus. Die älteste Sarsaparillwurzel ist die von Honduras, welche jetzt auch als Sarsaparill von Tampico im Handel vorkommt. Letzterer sehr ähnlich ist die S. von Cumana oder die jamaikanische, welche aber auf der Oberfläche deutlicher roth ist. Dafs es nicht unmöglich ist, die Wurzel

*) Vergl. über Couerb's Arbeiten diese Annalen Bd. IX. S. 108 ff. D. R.

**) Annal. d. Pharm. Bd. VIII. S. 209.

der Agave americana der Sarsaparill beizumengen, lehrte uns der Augenschein, als wir die Wurzeln einer grofsen Agave vor kurzem zu sehen Gelegenheit hatten; die ältern Wurzelfasern waren im Innern der Rinde roth, und der von Honduras aufserordentlich ähnlich, während die jüngern Fasern ganz weifs waren. Thubeuf stellte kürzlich aus der Sarsaparill eine in Alkohol und Wasser lösliche Substanz dar, und zwar aus 10 Pfund Wurzeln 3⅛ Unze, welche in weifsen blumenkohlähnlichen Zusammenhäufungen krystallisirte. *) Die Namen der Sarsaparillsorten des Verf. stimmen nicht überein mit denen, welche die verschiedenen Sorten gegenwärtig im Handel führen, und es ist daher eine Berichtigung der Synonyme sehr nöthig. — (Durch die gütige Unterstützung des kenntnifsreichen Herrn Commerzienraths Jobst liefse sich die Sache am sichersten bestimmen.)

Asparagus officinalis L. Die Wurzeln dieser Pflanze sollen in Frankreich ebenfalls den Sarsaparillwurzeln beigemengt werden, sind aber an ihrer weichen, lockern und schwammigen Structur, ohne einen deutlichen holzigen Kern, leicht zu erkennen. Die jungen Stengelrinden sind das beliebte wohlschmeckende Gemüse und enthalten einen eigenthümlichen Bestandtheil, das Asparagin.

Irideae.

Iris pallida Lam. Der gegliederte Mittelstock (fälschlich die Wurzel genannt) dieser Pflanze soll ebenfalls wie der der Iris florentina eingesammelt werden. Der Hr. Verf. fand den Veilchengeruch des getrockneten Mittelstocks ersterer Pflanze aber viel schwächer als den der letztern. **)

Scitamineae.

Curcuma aromatica Salisb. Die Wurzel dieser schönen,

*) Annal. d. Pharm. Bd. V. S. 264.

**) Ebendas. Bd. VIII. S. 294.

in Ostindien und China einheimischen Scitaminee ist im frischen Zustande gelb und verliert diese Farbe an der Oberfläche beim Trocknen allmählig. Der sehr bittere und aromatische kampherartige Geschmack läfst wohl vermuthen, dafs sie als eine Sorte des gelben Zittwers (Rad. Cassumunar) gelten könne.

Kaempferia rotunda L. Sie wird in mehrern Gegenden Ostindiens cultivirt, ohne dafs ihr eigentliches Vaterland bekannt ist. Nach frühern Annahmen lieferte die Wurzel dieser Pflanze die Rad. Zedoariae rotunda. Die im Bonner Garten cultivirte Wurzel ist der Zittwerwurzel allerdings sehr ähnlich, eben so bitter, aber minder aromatisch und blasser.

Coniferae.

Abies pectinata Dec. (Pinus Picea L.). Die Weifstanne liefert einen zwischen dem gemeinen und venetianischen in der Mitte stehenden Terpentin, welcher klar, von Honigconsistenz, hellgelb und von angenehmern Geruch als der gemeine Terpentin ist. Er ist im Handel als Strafsburger Terpentin (Terebinthina argentoratensis) bekannt; die Bewohner der Vogesen, welche ihn gewinnen, nennen ihn poix claire *). Eine schöne Darstellung der Gattungen aus der Familie der Coniferen lieferte der Hr. Verf. in seinem trefflichen Werke über die Gattungen der deutschen Flor. **), welches zum gründlichen Studium der Gattungscharaktere nicht genug empfohlen werden kann.

Cupuliferae.

Quercus coccifera L. In Spanien und dem südlichen Frankreich lebt auf dieser Eichenart der Coccus Ilicis Fabr., dessen trächtige Weibchen zu einem fest ansitzenden runden

---

*) Annal. d. Pharm. Bd. VI. S. 262.

**) Genera plantar. flor. german. auctore Fr. Nees ab Esenbeck Fasciculus I. — S. auch diese Annalen Bd. VI. S. 237. D. R.

rothen Körper anschwellen. Diese werden gesammelt und als Grana Chermes oder Kermes vegetabile in den Handel gebracht, um ihres karminähnlichen Farbestoffs wegen benutzt zu werden.

Quercus Suber L. und Quercus Pseudo-Suber Santi. Erstere Art liefert durch eine krankhafte Bildung der Rinde die bekannte Korksubstanz (Suber). Letztere Art ist ihr nahe verwandt, setzt aber weniger Kork an.

Salicineae.

Salix alba L.

Salix vitellina Koch.

Salix purpurea L. Koch.

Die wichtige Entdeckung des Salicins in der Rinde der ersten Art, veranlafste den Hrn. Verf. genannte Weiden hier aufzunehmen. Aus der Rinde der zweiten und dritten Art stellte der Verf., so wie aus den Blättern der letztern (S. purpurea var. S. Helix.) *) diesen beachtenswerthen Stoff selbst dar und empfiehlt vorzüglich diese Art wegen ihres reichen Gehaltes an Salicin. Wir haben uns vorgenommen, die verschiedenen Abtheilungen der Gattung Salix, die wir in botanischer Hinsicht genauer studirten, auf ihren Geschmack und muthmafslichen Gehalt an Salicin näher zu prüfen, worauf wir später zurückkommen werden.

Populus tremula Lin. Die Rinde dieses Baumes enthält nach Braconnot und Duflos **) ebenfalls Salicin; das Decoct der Rinde verhält sich dem Chinadecocte sehr ähnlich. Die Rinde der Populus alba und P. canescens. soll ähnliche Eigenschaften haben, und wir müssen in jener Hinsicht die Aehnlichkeit dieser Gattung mit der so nahe verwandten Salix bewundern.

---

*) Annal. d. Pharm. Bd. IV. S. 33.

**) Schweigg. Journ. Bd. LXVII. S. 25.

Liquidambar Altingiana Blume. Ein schönes Bild aus der Flora Javae, in welchem Lande dieser Baum zu Hause ist. Er liefert nach Blume den ächten orientalischen Storax, von Consistenz und Farbe des Honigs, der später mehr weifs und durchscheinend wird. Er soll über Persien und Arabien nach Europa kommen, wird aber wahrscheinlich dem orientalischen Luxus zum Opfer gebracht und ist bei uns als Cabinetsstück zu betrachten. *) Wir nehmen gern mit dem Hrn. Verf. an, dafs fast aller flüssige Storax des Handels eben so wie die Storax Calamita ein Kunstproduct sey, wenn auch in dem wärmern Theile Nordamerika's aus der Liquidambar styraciflua durch trockene Destillation oder durch Auskochen eine Storax liquida gewonnen wird.

Artocarpeae.

Ficus religiosa L. Einer von jenen Bäumen, auf dem in Ostindien, an den Ufern des Ganges, die Lackschildlaus (Coccus Lacca K.) lebt. Die von dem austretenden Milchsafte bedeckten Insecten werden sammt den Zweigen gesammelt und als Lacca in baculis in den Handel gebracht, während sie zerkleinert die Lacca in granis darstellen. Das Harz der Feigenbäume findet sich hier mit dem eigenthümlichen Farbestoff der Gattung Coccus gemischt. Das von diesem Farbestoff befreite Harz ist die Lacca in tabulis. Der Hr. Verf. hält sich überzeugt, dafs nur die ostindischen Feigenbäume als Mutterpflanzen des officinellen Lacks zu betrachten sind und Rhamnus Jujuba, so wie andere nicht harzführende Bäume, nur irrthümlich hierhin gezogen sind. In Ostindien soll die Wurzelrinde des Ficus religiosa im Decoct bei der Cholera angewandt werden. **) Wir sind jetzt mit der chemischen Unter-

*) Pharm. Centralbl. 1833. S. 126.

**) Annal. d. Pharm. Bd. VIII. S. 329.

suchung eines im Handel vorkommenden Schellacks beschäftigt, der uns gröfstentheils aus Lackstoff zu bestehen scheint.

Euphorbiaceae.

Croton Pseudo-China Schldl. und Croton micans Sw. Erstere Pflanze liefert nach den besten Nachrichten die Copalkirinde, welche in Mexico als Quina blanca bekannt ist und bereits der sehr ähnlichen Cascarillrinde untergeschoben wird. Der nahe verwandte Croton micans Sw. ist in Jamaica zu Hause und wird ohne Zweifel eine ähnliche Rinde liefern. Sehr mit Unrecht hat Don neuerlich den C. Pseudo-China für die Mutterpflanze der ächten Cascarille ausgegeben.

Laurinae.

Cinnamomum zeylanicum var. Cassia N. ab E. (Laurus Cinnamomum β. angustifolium Roxb.). Mit dieser wahrscheinlichen Stammform des zeylonischen Zimmtbaumes darf man den Laurus (Cinnamomum) Cassia Autor,- der in Ostindien nicht vorkommt, nicht verwechseln. Letzterer (jetzt Cinnamomum aromaticum N. ab E.) liefert die gewöhnliche chinesische Zimmtcassia, ersterer nach der Angabe Hamilton's und der Meinung des Hrn. Verfs. die Cassia lignea der Officinen. Die Rinde dieses wildwachsenden Baumes ist dunkler, als die des cultivirten und in diesem Werke früher abgebildeten Cinnamomum zeylanicum mit breiten Blättern, riecht schwach zimmtartig und schmeckt schleimig, wodurch sich, so wie durch die Dicke der Röhren, die Cassia lignea auszeichnet. Die Blätter dieses wildgewachsenen Baumes riechen wie die des cultivirten, aber schwächer, nach Nelken. Wir haben hier wieder ein neues Beispiel der veredelnden Wirkung menschlicher Pflege auf die Producte des vegetabilischen Lebens. Der indifferente Schleim der Cassia lignea weicht dem feinsten Aroma im zeylanischen Zimmt.

Cinnamomum Tamala N. ab E. wächst wild in Ostindien,

in Derwani und Gongachara, wird nach Hamilton aber auch cultivirt in den Gärten bei Camrupa in Sillet. Er liefert die ächten Folia Malabathri, welchen bei uns fast immer die Blätter von Cinnamomum zeylanicum, eucalyptoides und obtusifolium unterschoben werden. Der Annahme Dierbach's, dafs dieser Baum die Cassia lignea liefere, mufs eben so widersprochen werden, als unser Verf. seine Vermuthung zurücknimmt, dafs die unreifen Früchte desselben die Flor. Cassiae der Officinen seyen.

Cinnamomum nitidum N. ab E. und Wallich nec. Hooker ist eine dem zeylanischen Zimmtbaume sehr verwandte Art; seine graugrüne Rinde der Zweige schmeckt nach Zimmt und die Blätter riechen stark nach Nelken. Er wächst auf Sumatra, woselbst seine Rinde auch als Zimmtcassie gesammelt und nach Europa gesandt werden soll. Vielleicht stammt von ihm die jetzt im Handel vorkommende geringe Sorte der Zimmtcassie ab.

Cinnamomum Culitlavan N. ab E. Von diesem auf Amboina, Ceram, Celebes und Sumatra wachsenden Baume, so wie wahrscheinlich von dem auf einer andern Tafel dargestellten C. eucalyptoides N. ab E., der auf dem festen Lande von Ostindien einheimisch ist, und nach Blume auch von dem Cortex caryophylloides Rumphii stammt die Culitlavanrinde. Aus diesem Grunde läfst sich auch die Verschiedenheit der bei uns vorkommenden Rinden erklären, von denen aber besonders zwei Sorten zu unterscheiden sind, die wohl einem Baume angehören mögen, indem sich die eine Sorte als die Rinde der Zweige, die andere als die des Stammes ansehen läfst.

Polygoneae.

Rumex pratensis Koch. Wegen seiner Aehnlichkeit mit Rumex obtusifolius L. mögen auch die Wurzeln dieser Pflanze wohl als Rad. Lapathi acuti verbraucht werden. Die Pflanze

scheint ein Bastard von R. obtusifolius und R. crispus zu seyn. Im Bonner Garten brachte sie keine reifen Saamen.

Rheum hybridum Murray. Die Wurzel dieser Rhabarberart ist der des Rh. palmatum ähnlich. Da man nun noch keineswegs als entschieden annehmen kann, dafs die Rhabarberwurzel nur von der folgenden neuen Art abstamme, so ist es mit Dank zu erkennen, dafs der Hr. Verf. hier auf eine Pflanze die Blicke leitet, die in unserm Klima herrlich gedeihet, und auf eine zweckmäfsige Weise cultivirt zu werden verdient. Ihr Vaterland ist unbekannt und mit um so mehr Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs sie ein Bastard sey, wie schon Murray angab.

Rheum australe Don. Eine Entdeckung der neueren Zeit von Don., welcher diese Pflanze in der grofsen Hochebene von Mittelasien entdeckte. Sie kommt auf dem Himelaya, in Nepal und auch in China vor. Durch Saamen aus dem Garten in Calcutta verbreitete sie sich auch in unsere deutschen Gärten und blühete wie in Berlin und verwichenen Sommer auch im Bonner Garten. Dafs von dieser Pflanze Rhabarber gewonnen werde, liegt aufser allem Zweifel; die Aehnlichkeit ihrer Wurzel mit der der vorigen Art und des Rh. palmatum, läfst der Vermuthung aber noch immer Raum, dafs auch die letztern als Rhabarberpflanzen benutzt werden. Wir müssen bei dieser Gelegenheit auf die neuern schönen Arbeiten von Geiger und Brandes *) mit ihren übereinstimmenden Resultaten aufmerksam machen, da unser Verf. dieselben nicht benutzen konnte. Durch die Bemühungen Geiger's lernen wir wieder eine neue Aehnlichkeit zwischen den Gattungen dieser Familie kennen und zwar in der Wurzel der Rumex Patientia, die, zweckmäfsig zubereitet, wie Ref. ein von Geiger

*) Annal. d. Pharm. Bd. VIII. S. 47. Bd. IX. S. 85—90, 91. 96. Bd. IX. S. 304.

behandeltes Stück sah, eine täuschende Aehnlichkeit mit Rhabarber hat; auch enthält dieselbe einen dem Rhabarbarin ähnlichen Stoff *). Von der Rad. Lapathi acuti unterscheidet sich die Rhabarber durch den Mangel an eisengrünendem Gerbestoff.

Coccoloba uvifera Linn. Der Hr. Verf. zweifelt noch, ob das westindische Kino, wie Dunkan angibt, von dieser Pflanze abstamme. Die wässerige Lösung dieses Kino wird, wie das der Butea frondosa, von Eisensalzen blauschwarz gefällt.

Nyctagineae.

Mirabilis longiflora Linn. Durch diese Pflanze werden jetzt auch die der Nyctagineen in den Kreis der officinellen Pflanzenfamilien gezogen, da die schöne Bearbeitung des Hrn. Verfs. **) diese langblüthige Wunderblume als die Mutterpflanze der grauen Mechoacanna erkennen läfst, deren Consumtion als Arzneimittel in unsern Zeiten freilich bedeutend gelitten hat. In physiologischer Hinsicht verdienen die zahlreichen Krystalle, welche sich in der Wurzelsubstanz finden und schon mit bloſsem Auge bemerkt werden, einer besondern Erwähnung. Sie bestehen aus Phosphorsäure, Kalk und Talkerde und sind sowohl in der aus Mexico stammenden R. Mechoacannae grisea, als in der Wurzel der bei uns cultivirten Mirabilis enthalten. Der von uns untersuchte Boden, worin die letztere wuchs, enthielt zwar die Bestandtheile jenes Doppelsalzes, es gelang aber nicht, dasselbe aus dem Boden für sich auszuscheiden und wir müssen daher noch die Frage stellen: Erzeugt die Pflanze dieses Doppelsalz aus den einzeln aufgenommenen Bestandtheilen, oder war es schon als

*) Rumicin in Annal. d. Pharm. Bd. IX. S. 310.

**) Buchn. Repert. Bd. 42. S. 91.

solches im Boden enthalten? Die von Kunze in seiner pharmaceut. Waarenkunde abgebildete weifse Mechoacannawurzel gehört einer der Gattung Arum oder Caladium zugehörigen Pflanze an.

Plumbagineae.

Plumbago europaea L. und Plumbago lapathifolia Willd. Beide Pflanzen wurden bisher häufig mit einander verwechselt und werden hier durch nach lebenden Exemplaren gemachten Bildern deutlich unterschieden. Die von der ersten Pflanze gesammelte Rad. Plumbaginis findet bei uns zwar wenig, in Frankreich aber häufige Anwendung. Sie enthält einen sehr scharfen flüchtigen krystallinischen Bestandtheil, das Plumbagin, und einen eigenthümlichen fetten bleifarbigen Farbestoff.

Labiatae.

Mentha Langii Geiger, M. sativa L. Tausch. und M. undulata Willd. Erstere Pflanze, in Tyrol und im Grofsherzogthum Baden einheimisch, besitzt einen auffallend starken Pfeffermünzgeschmack und verdiente als deutsche Pflanze daher wohl berücksichtigt zu werden, eben so wie die M. sativa die ächte Krausemünze an aromatischem Geschmack noch übertrifft. M. Langii ist wohl nur wildwachsende M. piperita und als solche wichtig. M. sativa T. ist eine Form der M. crispa fl. verticillatis.

Sideritis hirsuta Lin. und S. hirta R. Die Pharmacologen verstehen unter herb. Sideritis, besonders in unserer Gegend, die Galeopsis villosa Sm. (Blankenheimer Thee) oder auch die auf der folgenden Tafel dargestellte Stachys recta Lin. Der Hr. Verf. theilte die beiden ersten Pflanzen daher mit, weil sie als Sideritis monspeliaca bekannt sind.

Leonurus lanatus Pers. — Die vor einigen Jahren in Deutschland empfohlene Herb. Ballotae lanatae kommt von dieser in Sibirien einheimischen Pflanze, scheint aber, wie so

manche Erscheinung der neuern Zeit, schon wieder vergessen zu seyn. Wir besitzen eine Untersuchung derselben von Grafsmann, wonach sie einen bittern stickstoffhaltigen Extractivstoff, eisengrünenden Gerbestoff und Zucker enthält.

Origanum macrostachium Link. Die Blumen dieser Pflanze, welche bei Lissabon wächst, kommen nach den Untersuchungen des Hrn. Verfs. sehr häufig als Hb. Origani cretic. im Handel vor und zwar häufiger als die des eigentlichen O. creticum. Am gewöhnlichsten findet man unter diesem Namen aber die Blüthenähre der auf der folgenden Tafel dargestellten

Majorana smyrnaea Nees ab E., welche in Kleinasien und in Smyrna einheimisch ist. Sie unterscheidet sich von dem O. creticum Link, wozu der Hr. Verf. auch O. hirtum Link ziehen möchte, durch den ganz anders gebildeten Kelch, welcher bei M. smyrnaea aus einem ausgerandeten, schwach behaarten Blättchen besteht, welches am Rande nach unten einwärts gefaltet ist, und die Blumenkrone am Grunde umfafst.

Melissa hirsuta hort. Paris. Die Pflanze ist der ächten Melisse sehr ähnlich und unterscheidet sich nur durch die so starke Behaaruug. Da ihr das angenehme und wirksame Aroma der Melissa off. gänzlich fehlt, so ist sehr darauf zu sehen, dafs man sie nicht mit letzterer verwechsle.

Boragineae.

Alkanna tinctoria Tausch wächst im südlichen Frankreich, auch im Peloponnes und in Cypern, und liefert die Rad. Alkannae der Officinen. Es soll zu gleichem Gebrauche auch in Frankreich die Wurzel des Onosma echioides Lin. gesammelt werden, welche eine ähnliche dunkelrothe Rinde wie die vorhergehende hat und nicht mit dem nahe verwandten und abgebildeten

Onosma arenarium W. et Kit. verwechselt werden darf, dessen Wurzel der rothe Farbestoff durchaus fehlt.

Digitized by Google

Cynoglossum officinale Lin. Diese schon längst bekannte und gebrauchte Wurzel ist in der neuesten Landespharmacopöe wieder aufgenommen. Sie besitzt einen sehr unangenehmen mausartigen Geruch, der durch's Trocknen verschwindet.

Solaneae.

Hyosciamus albus L. kommt als Seltenheit in Deutschland und sonst nur im südlichen Europa vor, und mag wohl dann mit dem ächten Bilsenkraut vermischt angewandt werden. Es hat einen letzterem ähnlichen, aber schwächern Geruch. Nur schwierig ist vom H. albus der H. canariensis Kerr. zu unterscheiden, der jetzt häufig in Gärten vorkommt und von dem zum Vergleich ein Bild des fruchttragenden Zweiges der Tafel beigegeben wurde.

Convolvulaceae.

Ipomoea Purga Wend. Durch die schönen Entdeckungen Schiede's können wir denn auch jetzt erst mit Sicherheit über die Mutterpflanze eines unserer ältesten Arzneimittel sprechen. Zugleich unterliegt es auch wohl keinem Zweifel mehr, dafs ebenfalls die Wurzel der Ipom. Jalapa Desf. im Handel vorkomme und ein in Aether lösliches Harz in grofser Menge enthalte. (Vergl. Nees und Marquart in den Annalen d. Pharm. 1834. April.) Nach dem Verf. kommt auch ein Jalapenharz im Handel vor, das sich in Aether löst, und wahrscheinlich aus der Wurzel der Ip. Jalapa, die in neuerer Zeit als Jalapastengel in den Handel gebracht und beschrieben wurde, gewonnen werde. Die Ip. Purga Wend. scheint sich zur Cultur in Deutschland zu eignen; Ref. sah diese schönste der Winden im königl. botan. Garten zu Bonn im vorigen Herbste in üppigster Fülle und mit hunderten der herrlichsten Blüthen bedeckt als eine empfehlenswerthe Wandbekleidung, und weifs bestimmt, dafs die Wurzeln den vori-

Digitized by Go

gen, freilich sehr gelinden Winter im Freien aushielten. Die Blüthen sind violettroth und nicht granatroth, wie die Abbildung zeigt.

Gentianeae.

Spigelia marylandica L. Göppert in Breslau *) fand die Wurzeln dieser Pflanze, die mit der Aristoloch. Serpentaria ein Vaterland theilt, mit den Wurzeln der letzteren vermischt. Sie unterscheiden sich durch dunkle Farben und den Mangel des flüchtigen aromatischen Geruchs. In den Wurzeln der Spigelia soll nach Wackenroder ein narkotischer Stoff vorhanden seyn, und auf eine solche Beimischung ist daher um so mehr zu achten.

Asclepiadeae.

Cynanchum Arghel Del. Bei der mühevollen Darstellung dieses Bildes ward ein Exemplar, von unserm berühmten Ehrenberg in Egypten gesammelt, benutzt. Die Blätter werden bekanntlich den spitzen Sennesblättern von Cassia lanceolata zugemischt, und unterscheiden sich durch die lederartige Consistenz, blassere Farbe und zarten Haarüberzug, den der Hr. Verf. übrigens auch an einem Exemplare der Cassia lanceolata bemerkte, welches ihm von Hrn. Prof. Ehrenberg zur Ansicht mitgetheilt wurde. — Die Arghelblätter schmecken unangenehm bitter und etwas adstringirend; es bleibt aber noch zu bestätigen, ob sie auch purgirend wirken.

Compositae.

Anthemis Cotula L. Wegen der Verwechslung mit der ächten Chamille. Die Sache scheint uns weniger wichtig, als die Anth. Cotula wohl schon zu den seltenern deutschen Pflanzen gehört und nirgends allgemein verbreitet ist.

Conyza squarrosa L. Die Blätter wurden von Geiger mit Digitalis purp. verwechselt gefunden und sind daher zu

*) Annal. d. Pharm. Bd. III. S. 105.

berücksichtigen, während ihr eigner Werth als Arzneimittel längst untergegangen ist. Die Blätter sind kürzer gestielt, als die der Digitalis, am Rande kaum merklich gekerbt und auch im getrockneten Zustande auf der untern Seite kaum etwas netzaderig.

Valerianeae.

Valeriana Phu L. Der in Wäldern und auf feuchten Wiesen der höheren Gebirge Deutschlands einheimische grofse Baldrian ist mit dem officinellen wohl kaum zu verwechseln. Seine Wurzel kommt noch wohl als Rad. Valerianae majoris im Handel vor, und ist minder aromatisch als der gewöhnliche Baldrian.

Valeriana celtica L. Die Mutterpflanze der gewifs sehr wirksamen, jetzt aber wenig angewandten Spica oder Nardus celtica ist auf den höchsten Alpen des südlichen Deutschlands und Piemonts einheimisch. Die Wurzel besitzt den Geruch und Geschmack der officinellen Baldrianwurzel, nur in einem stärkern Grade. Als verwandte Arten mit ebenfalls starkriechenden Wurzeln werden noch V. saxatilis L. und V. saliunca All. angeführt, dagegen die so ähnliche V. supina Ard. eine ganz geruchlose Wurzel hat.

Nardostachys Jatamansi Dec. (Patrinia Don.). Ebenfalls zur Familie der Valerianeen gehörig und nach Wallich auf den Alpen Nepals einheimisch, liefert die seltene Spica Nardi der Officinen. Der Hr. Verf. bemerkt, dafs die von Hayne unter diesem Namen aufgenommene Pflanze nicht die ächte Spica Nardi und eine durch herzförmige Blätter unterschiedene Art sey.

Rubiaceae.

Chiococca racemosa L. und anguifuga Mart. Die Mutterpflanzen der Rad. Caincae; wenigstens die erste nordamerikanische Art wäre als solche zu betrachten, wiewohl so nahe verwandte Arten in ihren medicinischen Eigenschaften ohn-

Digitized by Google

möglich grofse Verschiedenheiten bieten können. Der Verf. sah frische, im botanischen Garten zu Bonn gezogene Wurzeln, welche gegen die Behauptung des Hrn. von Martius einen ausnehmend unangenehmen, mistpfuhlartigen Geruch besafsen; sie waren im Winter, nicht während der Blüthezeit, ausgehoben, wodurch der Widerspruch beider Beobachtungen wohl zu erklären wäre. Der Geruch war dem der trockenen Wurzel ähnlich, nur schwächer, und scheint durch's Alter zu verschwinden.

Cinchona scrobiculata Humb. et Bonpl. Dieser Baum bildet in der Provinz Jaen de Bracomoros nach Hrn. von Humboldt ganze Wälder; seine Rinde, unter dem Namen Cascarilla fina bekannt, ist sehr geschätzt und bildet einen bedeutenden Handelsartikel. Der Verf. nimmt daher mit Göbel an, dafs sie die gewöhnliche Loxa des Handels darstelle, welche mit der sogenannten Huanuco den gröfsten Theil der grauen Chinarinden des Handels ausmache. Wir stimmen gern mit dem Hrn. Verf. ein, wenn er den dickern Röhren der ältern Aeste den Vorzug hinsichtlich ihres Alkaloidgehaltes und folglich ihrer Wirksamkeit vor den dünnern einräumt, und es ist nicht genug gegen das noch immer bestehende Vorurtheil der Mehrzahl unserer Apotheker zu eifern, welche als Prachtexemplare die dünnsten Röhren mit vielem Gelde bezahlen.

Buena hexandra Pohl, in dem gebirgigten Theile Brasiliens einheimisch und nach Pohl die Mutterpflanze der China de Rio de Janeiro (falsche Cortex adstringens), welche früher als Cascarilla falsa von Batka beschrieben wurde.

Exostema floribundum Willd. liefert die China St. Luciae, welche aber mit den ächten officinellen Rinden nicht zu verwechseln ist und nach Pelletier und Caventou ein dem Emetin ähnliches Alkaloid liefert. Der Baum wurde zuerst

Digitized by

von Anderson auf der Insel St. Lucca entdecht und ist überhaupt in den Wäldern Westindiens einheimisch.

Nauclea Gambir Hunter. Der Hr. Verf. hat seine schon hier ausgesprochene Vermuthung, dafs alle drei Sorten des Catechu wohl von dieser Pflanze abstammen, seitdem zur Evidenz erwiesen *). Wenigstens stimmen wir hiebei so lange aus Ueberzeugung mit ein, bis ein Catechu gefunden wird, das sich frei vom Catechin oder krystallisirenden eisengrünenden Gerbestoff zeigt, der den Producten aus genannter Pflanze eigenthümlich zu seyn scheint. Unstreitig ist jetzt das Catechu in viereckigen Stücken die bessere Sorte und allen andern vorzuziehen. Wo sollte aber das aus Thon nachgekünstelte, vor dem die Pharm. boruss. warnt, wohl je vorgekommen seyn?

Umbelliferae.

Anthriscus sylvestris Hoffm. (Chaerophyllum L.). Eine Bereicherung des Arzneischatzes der Pharm. borussica liefs auch dieser Dolde hier eine Stelle finden. Sie riecht im frischen Zustande zwar unangenehm und schmeckt bitterlich scharf. Von ihren Bestandtheilen ist aber weiter nichts bekannt, und die ganze Pflanze wohl wichtig hinsichtlich ihrer möglichen Verwechslung mit den Blättern des Schierlings.

Anethum graveolens L. Auch die aromatischen Saamen dieser Dolde fanden in der Pharm. borussica von Neuem eine Aufnahme und wohl nicht mit Unrecht.

Chaerophyllum bulbosum L. Die Blätter dieses Kälberkropfs wurden auch schon mit denen des Schierlings verwechselt, sind aber leicht an den einzelnen langen weifsen abstehenden Haaren auf der Unterfläche der Blätter zu erkennen.

---

*) Buchn. Repert. Bd. XLIII. S. 337.

Araliaceae.

Aralia nudicaulis L. fand hier eine Aufnahme, weil die Wurzelsprossen (Stolones) als ein Surrogat der Sarsaparille in Nordamerika gebraucht werden und auch bei uns unter dieser Wurzel vorkommen sollen. Der Hr. Verf. fand sie der Sarsaparille aber wenig ähnlich, und fast ohne Längsrunzeln, aber mit entfernten Queerringen bezeichnet. Aehnlicher der Sarsaparill ist die eigentliche Hauptwurzel der Aralia, aber in geringen Entfernungen ebenfalls mit sichtbaren Gliedern und Ansätzen zu Wurzelsprossen versehen.

Panax quinquefolium L. P. trifolium L. P. Schin-seng Nees. Die unter dem Namen Rad. Ginseng und Ninsi als verschiedene und bei uns in frühern Zeiten, wie jetzt noch in Japan etc. als Arzneimittel hochgeschätzten Wurzeln sind nach den neuern Forschungen eine und dieselbe. Der Hr. Verf. stellt indessen die japanische und chinesische Pflanze, von Hrn. von Siebold mitgebracht, als eigene Art auf und glaubt, dafs die im Handel bei uns vorgekommene Wurzel von der nordamerikanischen P. quinquefolium gesammelt worden sey, da mit derselben in früherer Zeit ein bedeutender Handel nach China getrieben wurde. In Nordamerika soll sie als Stellvertreter des Süfsholzes gebraucht werden und findet sich jetzt häufig unter der Rad. Senegae und Serpentariae. Die runde Wurzel, welche zuweilen unter der amerikanischen Rad. Ginseng vorkommt, ist die Wurzel des Panax trifolium quinquefolium L., von dem hier ebenfalls eine Abbildung nach einem nordamerikanischen Exemplare gegeben wird.

Cucurbitaceae.

Cucumis amarissimus Schr. und C. Citrullus Dec. Die Frucht der ersten Pflanze ist äufserst bitter und könnte vielleicht die Coloquinten ersetzen. Die Frucht, wie die ganze Pflanze, ist der des C. Citrullus (Wassermelone) sehr ähnlich, das Fleisch der erstern aber weifs, das der letztern rosenroth

und süfs; die Saamen der Wassermelone waren früher bekanntlich als Semina Citrulli officinell.

Amyrideae.

Elaphrium tomentosum Jacq. Nach einem Exemplare des Vahl'schen Herbars abgebildet und hier aufgenommen, weil nach den Angaben der Autoren dieser Baum das Tacamahac liefern soll. Der Hr. Verf. läfst diese Annahme dahin gestellt seyn, da die Geschichte des Tacamahacs noch sehr im Dunkeln liege, und glaubt jetzt nur annehmen zu dürfen, dafs das Tacamahac von einem Baume aus der Familie der Amyrideen abstamme. Ferner pflichtet er Martius bei, nach dem nur zwei Sorten mit bitterm Geschmack als Tacamahac angenommen werden dürfen, die aber jetzt sehr selten sind. Die gewöhnlich im Handel vorkommenden bestäubten Sorten von röthlicher oder gelblichbrauner Farbe erklärt derselbe für falsches Tacamahac und für eine Sorte von Olibanum.

Cassuvieae.

Pistacia vera L. Die Mutterpflanze der Nuculi Pistaciae oder grünen Mandeln, welche aber keinen Vorzug vor den gewöhnlichen Mandeln haben. Die Gattung Pistacia steht hier unter den Cassuvieen, ist aber wohl mehr mit den Amyrideen verwandt und würde ihre richtigste Stellung in der Familie der Juglandineen haben.

Leguminosae.

Melilotus arvensis L. (M. petit pierreana). Die Blätter und Blüthen dieses, namentlich in den Rheingegenden häufigen Steinklees kommen wohl eben so häufig in den Arzneigebrauch, als die des M. officinal. Die Stengel desselben sind ausgebreitet, nicht aufrecht, und die Hülsen bei der Reife gelblichbraun, einsaamig, nicht schwarz, nicht behaart und nicht zweisaamig.

Astragalus gummifer. Lab. Liefert ebenfalls wie der A. verus Traganth. Ueber die Natur des Traganths verweisen wir

auf die Ansicht des Hrn. Verfs. über genannte und ähnliche Stoffe des Pflanzenreichs Bd. X. S. 101. dieser Zeitschrift.

Phaseolus vulgaris L. Savi und Ph. tumidus Savi. Beide Arten liefern wohl sammt mehrern andern die Farina Fabarum. Wir haben von dem Hrn. Verf. eine bildliche Darstellung der Arten dieser Gattung hinsichtlich ihrer Früchte oder des einzig wesentlichen Unterscheidungsmerkmals aller cultivirten Arten zu erwarten.

Butea frondosa Pohl ist wahrscheinlich die Mutterpflanze des ostindischen Kino. Der aus der Rinde tretende Saft dieses prachtvollen Baums bildet nach Roxburgh mit dem Eisenvitriol Dinte, und ist daher von dem eisengrünenden gerbestoffhaltigen Kino von Pterocarpus senegalensis aus Afrika hinlänglich verschieden. Dem Hrn. Verf. wie dem Ref. kam indessen nie ein solches Kino zu Gesichte.

Acacia vera Willd. Hayne. Liefert ebenfalls mit mehreren andern Arten dieser Gattung arabisches Gummi. Was in den botanischen Gärten in der Regel als Ac. vera vorkommt, ist Ac. Karroo Hayne, welche sich durch ihre langen weifsen Dornen und nicht perlschnurförmigen Hülsen von ersterer unterscheidet. Da so viele Acaciaarten Gummi arabicum liefern, darf man sich über die Verschiedenheit dieser Handelswaare nicht wundern, und der Hr. Verf. zweifelt sogar nicht, dafs das von ihm in Geiger's Magazin als Bassoragummi beschriebene von einer Acacie abstamme. Auch eine Acacienart aus Chili, Acacia Cavenia Bert., soll ein dem arabischen ähnliches Gummi ausschwitzen *), und auch von Acacia decurrens wird in Neuholland Gummi gesammelt.

Hymenea Courbaril L.

Trachylobium Martianum H.

— Hornemannianum H.

Vouapa phaseolocarpa H.

*) Annal. d. Pharm. Bd. IV. S. 317.

Genannte brasilianische Bäume liefern den Copal, und zwar ersterer den *westindischen* und letztere den *brasilischen*. Beide Sorten unterscheiden sich nur dadurch, dafs erstere heller, weifser und etwas weicher als letztere ist. Das von selbst in den Monaten October und November ausgeschwitzte und geschmolzene Harz dieser Bäume hält der Verf. für Anime, das unter der Pfahlwurzel dieser Bäume liegende Harz aber für Copal, welches nach seinem Alter und der Verschiedenheit der Bäume, von denen er stammt, verschieden ist. So zieht derselbe auch hierher das unter dem Namen *Jatoba-Harz* aus Brasilien kommende Harz, welches ein sehr weifser und etwas weicher Copal ist, weil er wahrscheinlich nicht so lange unter der Erde lag.

Copaifera Martii Hayne.
— bijuga Willd.
— Langsdorfii Hayne.
— coriacea Mart.

Sämmtliche hier dargestellte Copaivabäume sind Brasilianer, von denen nach den Erfahrungen von Martius Copaivabalsam gesammelt und wohl jetzt am häufigsten im Handel angetroffen wird. C. Langsdorfii soll selbst in der Provinz St. Paulo angebaut, und in den Regenmonaten durch tiefe Einschnitte in den Stamm Copaivabalsam daraus gewonnen werden. Die früher in diesem Werke abgebildete C. officinalis soll den antillischen Copaivabalsam liefern, der dem brasilischen hinsichtlich seiner Güte nachsteht.

Myrtaceae.

Myrtus pimentoides Nees. Der Hr. Verf. ist geneigt, nach seinen genauen Untersuchungen, die Gattung Myrtus wieder in ihrer Integrität herzustellen und die durch Decandolle daraus geschaffenen Gattungen höchstens als Subgenera bestehen zu lassen, die Gattung Myrtus aber folgen-

dermafsen abzutheilen: 1) Pimenta nob., 2) Leucomyrtus Dec., 3) Rhodomyrtus Dec., 4) Myrcia Dec., 5) Eugenia Dec. Zu der ersten Abtheilung gehört eben erwähnter Myrtus pimentoides Nees, der vom Verf. als die Mutterpflanze des neulich unter dem Namen Kronpiment im Handel vorgekommen Gewürzes gehalten wird, das sich von dem gewöhnlichen Sem. Amomi nur durch seine mehr eiförmige Gestalt und etwas verschiedenen Geruch unterscheidet. M. pimentoides ist in Mauritius, Guadeloupe und wohl auch in Jamaica einheimisch und sehr nahe mit dem auf Barbados und Jamaica wachsenden Myrtus acris Sw. verwandt, daher wohl anzunehmen ist, dafs seine unreifen Früchte ebenfalls als Piment gesammelt werden und dem Kronpiment am nächsten kommen. Die gewöhnlichen runden Sem. Amomi stammen bekanntlich von M. pimenta ab. Die Blätter aller drei Arten besitzen ebenfalls einen Pimentgeruch.

Melaleuca Leucadendron Roxb. Das früher unter diesem Namen nach einer Abbildung des Prof. Reinwardt gegebene Bild ist die nahe verwandte M. Cajeputi Roxb. Sie unterscheidet sich von der M. Leucadendron durch schmälere minder gekrümmte und in der Jugend seidenartige Blätter, welche einen starken eigenthümlichen Geruch besitzen und zur Bereitung des Cajeputöls benutzt werden; dahingegen die Blätter des hier abgebildeten M. Leucadendron fast ohne allen Geruch seyn sollen, was der Hr. Verf. an dem trockenen Exemplare seiner Sammlung bestätigt fand.

Eucalyptus resinifera White soll das, als neuholländisches, im Handel vorgekommene Kino liefern, welches sich vollständig und leicht in Weingeist und nur zum sechsten Theil in Wasser löset. Die wässerige Lösung wird nach Geiger braunschwarz gefällt, wodurch es sich schon hinlänglich von dem afrikanischen, eisengrünenden gerbestoffhaltigen unterscheidet.

Coriariae.

Coriaria myrtifolia L. Bekanntlich wichtig wegen der vorgekommen seyn sollenden Vermischung mit Sennesblättern und dadurch entstandenen Vergiftung. Wie der Hr. Verf. bemerkt, können die Blätter des Strauches nur im zerschnittenen Zustande unter die sogenannten Fol. Sennae parvae gemischt worden seyn, deren Anwendung ohnehin verboten ist. Der Verf. stellte mehrere Präparate aus den Blättern der Coriaria dar, die, gegen die Angabe Peschier's, auf fleischfressende Thiere höchst giftig wirkten.

Diosmeae.

Esenbeckia febrifuga Mart. Die sehr bittere Rinde, welche durch die Reise von Martius bekannter wurde, soll bereits vor mehreren Jahren als eine brasilische China im Handel gewesen seyn, und scheint weder unter dem einen oder andern Namen viel Beifall bei ihrer Anwendung gefunden zu haben. Unsere Materia medica hat auch wirklich keinen Mangel an Bitterstoffen, um dieser Eigenschaft wegen dem neuen Continente eine Quelle zu unserm Gelde zu eröffnen.

Violaceae.

Jonidium Ipecacuanha St. Hil.
— Poaya St. Hil.
— brevicaule Mart.
— urticaefolium Mart.
— circaeoides H. et K.

Die Wurzeln dieser fünf Veilchen werden in Brasilien nach v. Martius als Brechwurzeln statt der Cephaëlis Ipecacuanha gebraucht. Dieser Gegenstand verdient wohl eher einer genauern Würdigung, da wir die Ipecacuanha bis jetzt durch kein einheimisches Mittel ersetzen konnten, und die Cephaëlis durch die häufige Nachstellung am Ende immer seltener werden mufs. Wir kennen auch schon die Wurzel der ersten

Pflanze als Poaya branca oder Rad. Ipecac. alba, und die zweite als Poaya da campo im Handel, und können nur die Anwendung derselben versuchsweise empfehlen.

Cruciferae.

Brassica Rapa L. wurde in der Pharm. borussica neuerdings aufgenommen; daher uns der Hr. Verf. zur Unterscheidung derselben von den nahe verwandten B. Napus L. und B. campestris Dec. hier ein möglichst vollständiges Bild der weifsen Rübe gibt, da man auch bei dieser Gelegenheit leider bemerken mufs, dafs die gemeinsten Pflanzen oft am allerwenigsten gekannt sind.

Polygaleae.

Polygala amara L. (Koch). Das Bild dieser ächten bittern Kreuzwurzel ward nach einem von Koch mitgetheilten Exemplare entworfen. Die Pflanze ist auf den höheren Gebirgen Deutschlands einheimisch und gehört unter die Seltenheiten, daher man auch in den Officinen fast ausschliefslich die P. uliginosa R. findet. Die Blätter der P. amara sind bitterer als die der P. uliginosa, und ihre mehr grün als blau gefärbten Kelchflügel sind schmäler, aber immer länger als die reife Kapsel. Von P. vulgaris unterscheidet sie sich durch die mehr aufrechten Stengel und die viel breitern, verkehrt eiförmigen und stumpfern Blätter an dem untern Theile des Stengels.

Fumariaceae.

Corydalis bulbosa Dec. (C. digitata Pers.). Die Wurzel oder vielmehr der Wurzelstock dieser Pflanze ist die Rad. Aristolochiae fabaceae. Ueber die organographische Bedeutung dieser sogenannten Wurzel lese man Bischoff's lehrreiche Abhandlung in Tiedemann's Zeitschrift für Physiologie, welche über das Keimen der Saamen dieser Pflanze, — deren Embryo sich erst bildet, nachdem der Saame von der Mutter-

Digitized by Google

pflanze getrennt ist, — so wie über Entstehung und Wachsthum dieser Wurzel oder vielmehr Bedeckung des unterirdischen Stockes das genügendste Licht verbreitet.

Corydalis tuberosa Dec. (C. bulbosa Pers.). Die Mutterpflanze der Rad. Aristoloch. cav., in denen Wackenroder das bittere Alcaloid »Corydalin« entdeckte.

Menispermeae.

Menispermum palmatum Lam. Eine Abbildung nach Hoocker aus dem Bot. Mag. n. 2790. kann den Besitzern dieses schönen Werkes nur sehr angenehm seyn, wiewohl schon in den frühern Heften die Mutterpflanze der Columbowurzel abgehandelt worden war. Die falsche Columbowurzel soll aus Algier kommen; dann könnte sie aber nicht, wie Batka annimmt, von Frasera Walteri abstammen, da diese Pflanze in Nordamerika einheimisch ist.

Ranunculaceae.

Adonis vernalis L. Die Wurzel dieser Pflanze wird bekanntlich wohl als schwarze Nieswurzel angetroffen; es gehört aber nur einige Aufmerksamkeit dazu, diesen Betrug zu entdecken. Die reichlichen Wurzelfasern sitzen an einem starken Wurzelstocke und sind nach dem Trocknen schwarz, dagegen die der ächten schwarzen Nieswurzel immer grünlichbraun bleiben; schwieriger ist die Unterscheidung der Wurzel der

Paeoniaceae.

Actaea spicata L. von der schwarzen Nieswurzel, und es läfst sich mit viel mehr Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs jene häufig statt dieser in den Arzneigebrauch komme, da auch der Hr. Verf. in der Schweiz beträchtliche Quantitäten von Actaeawurzeln als schwarze Nieswurzel versenden sah. Der Wurzelstock der Actaea spicata ist immer bedeutend stärker; die Fasern sind gegen das Ende hin in sehr viele ästige zarte Fasern zertheilt. Der Durchschnitt der Fasern

zeigt den holzigen Kern in Gestalt eines Kreuzes, was weder bei Helleborus niger, noch bei H. viridis der Fall ist. Die Farbe der trockenen Rad. Actaeae ist dunkelschwarz, nicht braun. Nach Geiger's Untersuchungen *) werden die Erscheinungen angegeben, welche Reagentien in den Infusionen der Wurzel von Helleb. niger, Actaea spicata und Adonis vernalis hervorbringen.

Helleboreae.

Helleborus viridis L. Die Wurzel derselben ist nicht zu unterscheiden von der schwarzen Nieswurzel, und mag wohl gewöhnlich als Arzneimittel angewandt werden, was bei der Seltenheit des Helleb. niger und der nahen Verwandtschaft beider Pflanzen wohl Entschuldigung finden mag.

Helleborus foetidus L. Die Wurzel dieser Pflanze ist mit der der vorhergehenden am wenigsten zu verwechseln. Der einfache, mehr verlängerte Wurzelstock ist an seinem obern Ende mit zahlreichen abstehenden Wurzelfasern von holziger Substanz und hellerer Farbe besetzt.

Auf einer eigenen Tafel finden wir die getrockneten Wurzeln von Helleb. niger, H. foetidus und H. viridis, so wie von Actaea spicata und Adonis vernalis neben einander dargestellt, wodurch ihr Erkennen sehr erleichtert wird.

Nigella sativa L. Die eigenthümlich aromatischen Saamen dieser Pflanze wurden früher häufig, besonders in der Arzneikunde angewandt. Die Pflanze ist in der Barbarei und dem südlichen Europa einheimisch, und könnte wohl durch die bei uns wachsende Nigella arvensis ersetzt werden, deren Saamen ähnliche Eigenschaften haben.

Aconitum vulgare Dec. Dieser Eisenhut mit dem auf der folgenden Tafel dargestellten Ac. neubergense Dec. bildet wohl

*) Geiger's Magazin f. Pharm. 1828. März.

das Ac. Napellus Autor. Beide haben divergirende Früchte; erstere Art wächst auf den Alpen, auch auf dem Riesengebirge, und blüht schon Ende Mai oder Anfang Juni. Letztere wächst auch in der Eifel und blüht sehr spät im August und September. Wenn das Kraut, wie es nicht seyn soll, aus Gärten gesammelt wird, kommt es wohl in der Regel von Ac. Storkeanum Reich. mit convergirenden Fruchtkapseln, die in den Gärten fast regelmäfsig fehlschlagen, wodurch der Verf. geneigt ward, diese Pflanze für eine hybride Form zu halten, die aus Ac. vulgare und Cammarum entstanden sey, dagegen aber Hampe am Harz jetzt Exemplare mit vollständig entwickelten Früchten gefunden hat.

Mögen diese Mittheilungen zum fernern Studium des Werkes einladen und dem Herrn Verfasser Gesundheit und Mufse bleiben, um uns nach Mafsgabe des vorhandenen Materials in ähnlichen Heften mit den neuern Entdeckungen der pharmaceutischen Pflanzenkunde bekannt zu machen!

Mqt.

Danksagung.

Den hochverehrten Gönnern und Freunden, die an meinem 50jährigen pharmaceutischen Jubiläum eine eben so sinnige als herzliche Feier veranstaltet und mir so viele und grofse Beweise ihrer schätzbaren Theilnahme gegeben haben, die mich auf das Innigste rührt, und tief ergriffen hat, bin ich hochverpflichtet, und statte denselben meinen herzlichsten Dank ab! Wenn ich in dem langen Zeitraume meines Wirkens auch nur Einiges zur Cultur der Pharmacie, und zur Erweiterung und Beförderung des Studiums der Naturwissenschaften beigetragen habe, so darf ich mich hochbeglückt fühlen, dafs es mit nur zu vieler Güte und Nachsicht aufge-

Digitized by Google

nommen. Mögen meine schätzbaren Gönner und Freunde mir auch ferner Ihr Wohlwollen und Liebe schenken.

Erfurt den 10. October 1834.

Dr. Joh. Bartholm. Trommsdorff.

Bitte.

Bei der am 25. September d. J. entstandenen Feuersbrunst in dem Städtchen *Steinau* an der Oder, das bis auf wenige Häuser abgebrannt ist, hat auch der wackere Apotheker Herr Jäckel dortselbst im eigentlichen Sinne Alles verloren. Dieser würdige Mann, der früher einer meiner fleifsigsten Schüler war, hat einen 76 Jahre alten blinden Vater, eine Frau und Kinder zu ernähren, und verdient dem Mitleid der Herren Collegen besonders empfohlen zu werden. Er hatte ein neues Haus erst erkauft und eingerichtet, und sich an einen Agenten der Elberfelder Assecuranzcompagnie gewandt, um es, so wie seine übrige Habe versichern zu lassen; aber noch ehe die Police zurückkömmt entsteht der unglückliche Brand, und er erhält nun nichts. Ich erbiete mich jede Unterstützung, welche meine Herren Collegen und andere mitleidige Menschen Herrn Jäckel wollen zufliefsen lassen, in seine Hände zu besorgen, und werde seiner Zeit darüber öffentliche Rechenschaft ablegen. *Bis dat, qui cito dat; nil dat qui munera tardat!*

Erfurt den 10. October 1834.

Dr. Joh. Bartholm. Trommsdorff.

Anzeige.

Es hat den gegenwärtigen Inhaber der J. A. Stein'schen Buchhandlung zu Nürnberg beliebt, in einer an die meisten deutschen und an viele ausländische Buchhandlungen

Digitized by Google

gerichteten Zuschrift, irrig und ohne Grund von mir auszusagen: »dafs ich in Auftrag der Balz'schen Buchhandlung zu Stuttgart ein *Handbuch der Naturkunde* schreibe, welches nur dem Titel, der Einrichtung und den Worten nach verschieden sey von der 2ten Auflage meiner, im Jahr 1833 in der Stein'schen Buchhandlung erschienenen *Grundzüge der Physik und Chemie*.« — Nicht in Auftrag, sondern gemäfs einer an mich ergangenen Aufforderung entschlofs ich mich ein *Handbuch der angewandten Naturlehre* (nicht: der Naturkunde) zu bearbeiten, in welchem es sich nicht von einer ausführlichen Entwickelung und Erweisung der Naturgesetze, sondern hauptsächlich von einer Nachweisung ihrer Benutzung handelt; sowohl in den übrigen Zweigen der reinen und der angewandten Naturwissenschaft, als auch, und zwar vorzüglich, im Künste- und Gewerbs-Betrieb der Menschen. Dafs ein Handbuch solcher Art bis hieher noch keinen Vorgänger hatte, und mithin weder den Inhalt meines *Grundrisses der Experimentalphysik*, noch jenen meiner *Grundzüge der Physik und Chemie* in veränderter Form wieder zu geben im Stande ist, wird seiner Zeit jedem Urtheilsfähigen einleuchten, der sich die Mühe nimmt mit den so eben genannten Lehrbüchern das zu erwartende Handbuch zu vergleichen.

Erlangen den 18. Juni 1834.

Kastner.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XII. Bandes zweites und drittes Heft.

Bericht über neue Entdeckungen und Erweiterungen im Gebiete der Pharmacie und die dahin einschlagenden Naturwissenschaften.

ERSTE ABTHEILUNG.

Physik.

Eudiometrie.

Ein neues Eudiometer, welches sich von allen seither bekannten dadurch unterscheidet, dafs man mittelst dessen den Sauerstoff der Luft direct bestimmen kann, ist vor 2 Jahren von Herrn Brunner angegeben und seitdem in der Art verbessert worden, dafs er statt feinzertheilten metallischen Eisens oder Kupfers jetzt Phosphor zur Absorbtion des Sauerstoffs anwendet. Dasselbe ist auf die nämliche Art construirt, wie sein Apparat zur Bestimmung der Feuchtigkeit in der Luft, mit dem Unterschied, dafs die Röhre, welche dort zur Aufnahme des Wasserdampfs mit Chlorcalcium gefüllt, hier eine andere Form hat. Die ungefähr 9 Zoll lange und etwa 4½ Linien weite Glasröhre verengert sich nach der einen Seite hin in feine Spitzen, so aber, dafs von dem weiten Theile ungefähr ein 4 Zoll langes Stück im ersten Drittheil

der Röhre bleibt, das übrige aber bis zur engen Spitze hin ungefähr auf den halben Durchmesser verengert ist. Sie wird von der Hälfte der weiten Röhre an, nach dem engeren Theil hin etwa 7 Zoll lang mit Baumwolle gefüllt, welche man dann durch Erwärmen der Röhre und Hindurchsaugen von Luft trocknet. In den leer gebliebenen Theil des weiten Stücks, vor die Baumwolle legt man 0,8 — 0,9 Grm. Phosphor, zertheilt denselben durch Schmelzen an den Wänden, fügt etwas Amianth hinzu und zieht die Röhre vor dem Phosphor in eine enge Spitze aus. Die so hergerichtete Röhre setzt man mit einer mit Wasser, oder besser mit Oel gefüllten, unten mit einem Hahn versehenen Flasche luftdicht mit der obern Oeffnung in Verbindung. (Das Ganze ist dem Apparat zur Bestimmung des Krystallwassers von Salzen, von J. Liebig, Annalen Bd. V. S. 139, ähnlich.) Mit dem andern Ende der Röhre setzt man eine Chlorcalciumröhre zum Austrocknen der Luft in Verbindung. Durch den geöffneten Hahn läfst man nun langsam die Flüssigkeit abfliefsen, sie wird durch ein gleiches Volumen Luft zersetzt, in welcher sich der erwärmte Phosphor sogleich entzündet und sie ihres Sauerstoffs beraubt. Die gebildete phosphorige Säure setzt sich an die Baumwolle fest und macht vermöge ihrer grofsen pyrophorischen Eigenschaft die Zersetzung der durchgehenden Luft vollkommen. Nachdem ungefähr 100 C. Cent. Luft hindurchgegangen, hat sich genug phosphorichte Säure gebildet und die Eudiometer-Röhre ist nach dem Zuschmelzen der beiden Spitzen zum Versuch hergerichtet. Beim Versuch selbst wird sie, vorher gewogen, mit geöffneten Spitzen wieder mit dem Apparat in Verbindung gesetzt, ungefähr 400 — 500 C. Cent. Luft (durch die Menge des ausgeflossenen Oels gemessen) langsam hindurch gelassen, wieder zugeschmolzen und nochmals gewogen. Die Gewichtszunahme (die abge-

schnittenen Spitzen mit in Rechnung genommen) gibt das Gewicht des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs an.

Brunner hat mit diesem Apparate eine Reihe von Versuchen auf dem Faulhorn, einem circa 8000 Schuh hohen Berge im Berner Oberland, angestellt und den Sauerstoffgehalt der Luft = 20,915 pCt. (im Mittel aus 14, kaum 0,1 pCt. von einander abweichenden Versuchen) gefunden.

(Poggend. Annalen Bd. XXXI. S. 1.)

Zusammendrückbarkeit des Wassers.

Nach Oersted's neuesten Versuchen beträgt die Zusammendrückung des Wassers durch einen Atmosphärendruck von 28 par. Zoll Quecksilberhöhe 46 Milliontel seines Volumens, welche jedoch durch dio Ausdehnung, vermöge der beim Zusammendruck entwickelten Wärme für jeden Atmosphärendruck, wie es scheint $\frac{1}{40}$ C. betragend, in eine ein wenig kleinere scheinbare verwandelt wird.

(Pogg. Ann. Bd. XXXI. S. 361—365.)

Specifisches Gewicht mehrerer Holzgattungen;

von

Karl Karmarsch,

erstem Director der höheren Gewerbschule zu Hannover.

Der Verfasser bestimmte das specifische Gewicht mehrerer Holzarten im vollkommen lufttrocknen Zustande wie folgt.

Einheimische Hölzer.	Specifisches Gewicht.	Gewicht von 1 Wien. Cubikfuſs in Wien. Pfund.	Ausländische Hölzer.	Specifisches Gewicht.	Gewicht von 1 Wien. Cubikfuſs in Wien. Pfund.
Ahorn	0,645	36,4	Ceder	0,575	32,4
Apfelbaum	0,734	41,4	Ceretti Quamara . .	1,032	58,2
Birke	0,738	41,6	Dowkalibalie	0,856	48,3
» schwed. Birkenflader	0,799	45,0	Ebenholz grünes . .	1,210	68,3
Birnbaum	0,732	41,3	» schwarzes .	1,187	66,9
Buche (Rothbuche) .	0,750	42,3	Grenadillholz (braunes)	0,973	44,9
Buchsbaum	0,942	53,1	» (br. Eisengrenadill)	1,185	66,8
Eibenbaum (Taxus) .	0,744	41,9	» (schwarz »)	1,283	72,4
Eiche	0,650	36,6	Jacaranda	0,908	51,2
Erle	0,538	30,3	Königsholz	0,980	55,3
Esche	0,670	37,8	Lanzenholz	0,989	55,8
» (ander. Muster)	0,669	37,7	Luftholz (Purpurholz)	0,917	51,7
Föhre	0,763	43,0	Mahagoni (gestreift Cuba)	0,563	31,7
Lerche	0,565	31,8	» (schlicht Honduras)	0,604	34,1
Linde	0,559	31,5	» (gestr. Honduras)	0,5-8	32,6
Nufsbaum	0,660	37,2	» (gestr. Domingo)	0,755	42,6
Oelbaum (Wurzel) .	0,676	38,1	» (Doming. Pyramide)	0,7-8	43,9
Pappel	0,387	21,8	» (geflammt Domingo)	0,820	46,2
Pflaumenbaum . .	0,872	49,2	» (desgl. and. Muster)	0,878	49,5
Rofskastanie . . .	0,551	31,1	» (african.) . . .	0,945	53,3
Tanne	0,481	27,1	Pockholz (lign. sanct.)	1,263	71,3
Ulme (Rüster) . . .	0,568	32,0	Rosenholz	1,031	58,2
Weifsbuche (Hainbuche)	0,728	41,1	Satinholz (Atlasholz) .	0,964	54,4
Weifsdorn	0,871	49,1	Vinhatika	1,03-	58,5
			Zebraholz	1,0-3	60,5

(Jahrb. d. polyt. Inst. in Wien. 1834. Bd. XVIII. S. 120—123.)

Ueber das Verhältniss des specifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen Proportionen;

von

E. Mitscherlich.

(Hierzu die Tafel.)

Ehe ich die Methode beschreibe, welche ich zur Bestimmung des specifischen Gewichts verschiedener gasförmiger Körper angewandt habe, werde ich kurz die Resultate meiner Versuche anführen. Es war bei diesen Versuchen meine Absicht, mich besonders auf die Bestimmung einfacher Substanzen und der aus ihnen gebildeten Verbindungen zu beschränken, um zu einem allgemeinen Resultat über das Verhältnifs zu kommen, in welchem der Raum, den eine zusammengesetzte Verbindung einnimmt, zu dem Raum steht, welchen die Elemente, woraus sie besteht, einnehmen.

Humboldt's Untersuchung über den Gehalt der atmosphärischen Luft an Sauerstoff und Stickstoff, welche er in Verbindung mit Gay-Lussac so beendigte, dafs man seitdem nichts Neues hinzugefügt hat, hat zu den zwei wichtigen Resultaten geführt, dafs die Luft, woher man sie nehmen möge, Stickstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse enthalte, und dafs sich Wasserstoff und Sauerstoff so mit einander verbinden, dafs 2 Maafs Wasserstoffgas sich mit 1 Maafs Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen. Durch dieses letztere Resultat ist es möglich gewesen, nicht allein die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach viel genauer als vorher zu bestimmen, welche Bestimmung wiederum auf die Zusammensetzung vieler anderer chemischer Verbindungen von grofsem Einflufs war, sondern Gay-Lussac hat, indem er die Entdeckung dieses Gesetzes weiter verfolgte,

ein einfaches Verhältniſs dem Maaſse nach bei den Verbindungen, welche Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Chlor mit einander eingehen, aufgefunden. Die Verhältnisse, in welchen sich diese Gase verbinden, sind folgende:

1 Maaſs mit 1 Maaſs
2 » » 1 »
2 » » 3 »
1 » » 3 »
2 » » 5 »
2 » » 7 »

Das Verhältniſs 2 Maaſs mit 7 Maaſs kommt nur einmal vor.

An diese Untersuchung schloſs sich zunächst eine zweite an, in welchem Verhältniſs nämlich der Raum, welchen die gebildete Verbindung einnimmt, zu dem Raum steht, welchen die Elemente, woraus sie besteht, einnehmen; nach dem Resultat dieser Untersuchung verbindet sich:

1 Maaſs mit 1 Maaſs zu 2 Maaſs
1 » » 2 » » 2 »
1 » » 3 » » 2 »

Das specifische Gewicht von Verbindungen, in welchen sich 2 Maaſs mit 3, mit 5 oder mit 7 verbinden, konnte man damals nicht bestimmen, obgleich zahlreiche Untersuchungen solcher Verbindungen um so wichtiger werden konnten, weil man bei der Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes, aus dem specifischen Gewichte zusammengesetzter Verbindungen auf das specifische Gewicht der Elemente schlieſsen konnte, wie es z. B. schon aus dem angeführten Resultat möglich war, aus dem specifischen Gewichte und der Zusammensetzung der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases auf das specifische Gewicht des Kohlenstoffs zu schlieſsen, und aus dem specifischen Gewicht der Fluorwasserstoffsäure auf das des Fluors.

Wenn man das damals von Berzelius entdeckte und

durchgeführte Gesetz von den bestimmten Proportionen mit noch anderen Thatsachen zusammen verglich, und auf beide die von Dalton entdeckte atomistische Theorie anzuwendeu versuchte, schien es sehr wahrscheinlich, dafs jede einfache Gasart bei gleichem Raum eine gleiche Anzahl von Atomen enthielte. Eine Annahme, welche jedoch nur für die einfachen Gasarten gelten konnte, und nicht bei den zusammengesetzten, da z. B. das Stickstoffoxydgas in demselhen Raum nur die Hälfte von Atomen enthält, wie die Gasarten woraus es besteht.

Dumas's Bestimmung des specifischen Gewichts des Schwefelgases hat bewiesen, dafs eben so wie bei den zusammengesetzten Gasarten, bei den einfachen bei gleichem Raume die Anzahl der Atome nicht dieselbe sey, sondern dafs das Schwefelgas dreimal mehr Atome wie das Sauerstoffgas bei gleichem Raume enthalte.

Alle bisher angestellten Versuche zeigen aber, dafs bei gleichem Raume die Anzahl der Atome in allen Gasarten in einem einfachen Verhältnisse steht *). Ich habe diese in der zweiten Zahlenreihe aufgeführt, und werde die Gründe für die angenommenen Zahlen gleich nachher anführen. Das berechnete spec. Gewicht, welches in der letzten Reihe der folgenden Tabelle angeführt ist, ist nach diesem Verhältnifs berechnet.

---

*) Dieses Gesetz läfst sich auch so ausdrücken: der Raum, welchen eine gasförmige Verbindung von Gasen einnimmt, steht in einem einfachen Verhältnifs zu dem Raum, welchen die Gase vorher einnehmen; einfacher kann man dieses Verhältnifs noch angeben, wenn man sich so ausdrückt: wenn Gase sich verbinden, so erleiden sie, jedes für sich, eine Verdünnung oder eine Verdichtung nach einem sehr einfachen Verhältnifs, und verbinden sich dann ohne Raumveränderung. Nach der ersten Art würde man z. B. sagen: 7 Maafs eines Gemenges von 1 Maafs Phosphorgas und 6 Maafs Wasserstoff- oder Chlorgas vordichten sich zu 6 Maafs, und 11 Maafs eines Gemenges von 1 Maafs Phosphorgas und 10 Maafs Chlorgas verdichten sich zu 6 Maafs; nach der

Von folgenden gasförmigen einfachen Körpern ist das specifische Gewicht bestimmt:

		Beobachtet.		Anzahl d. Atome.	Berechn.
Sauerstoff	=	1,10260	BD.	1	
Wasserstoff	=	0,06880	BD.	1	
Stickstoff	=	0,97600	BD.	1	
Chlor	=	2,47	GT.	1	2,44033
Brom	=	5,54	M.	1	5,393
Iod	=	8,716	D.	1	8,70111
Schwefel	=	6,51 — 6,617	D.	3	6,65415
	=	6,9	M.		
Phosphor	=	4,420	D.	2	4,32562
	=	4,58	M.		
Arsenik	=	10,6	M.	2	10,36536
Quecksilber	=	6,976	D.	½	6,97848
	=	7,03	M.		

Von folgenden Verbindungen dieser Körper unter einander ist das specifische Gewicht bestimmt:

	Beobachtet.		Anzahl d. Atome.	Berechn.
Wasser	0,6235	G.	½	0,62010
Stickstoffoxydul	1,5204	Co.	½	1,52730
Stickstoffoxyd	1,0388	Bé.	½	1,03930
Salpetrige Salpetersäure	1,72	M.	⅛	1,59060

---

zweiten: 1 Maafs Phosphorgas verbindet sich mit 3 Maafs Wasserstoff- oder Chlorgas, welche bis zur Hälfte verdichtet worden sind, zu 4 Maafs, und 1 Maafs Phosphorgas mit 5 Maafs Chlorgas, welches vorher einen Raum von 10 Maafs einnahm, zu 6 Maafs. Man erhält auf diese Weise dieselben Ausdrücke und Beobachtungen, welche die atomistische Theorie darbietet. Betrachtungen dieser Art kann man anwenden, um eine Erklärung für verschiedene physikalische Eigenschaften der einfachen und zusammengesetzten Substanzen zu versuchen, und sie werden unstreitig, aber nur wenn sie zu Versuchen leiten, nützlich werden können.

	Beobachtet.		Anzahl d. Atome.	Berechn.
Ammoniak	0,5967	BA.	½	0,59120
Chlorwasserstoff	1,2474	BA.	½	1,2544
Bromwasserstoff	2,73107	*)	½	2,73107
Iodwasserstoff	4,44	G.	½	4,38495
Schweflichte Säure	2,247	B.	½	2,21162
Schwefelsäure, wasserfr.	3,0	M.	½	2,76292
Schwefelwasserstoff	1,912	GT.	½	1,17782
Chlorschwefel	4,70	D.	1	4,658
Phosphorwasserstoff	1,1214	D.	½	1,1896
	1,100—1,191	R.		
Flüssiger Chlorphosphor	4,8765	D.	½	4,7414
Fester Chlorphosphor	4,85	M.	⅓	4,79
Arsenichte Säure	13,85	M.	1	13,3
Arsenikwasserstoff	2,695	D.	½	2,69454
Chlorarsenik	6,3006	D.	½	6,25183
Iodarsenik	16,1	M.	½	15,64
Quecksilberchlorür (D. M. Calomel)	8,35	M.	½	8,20
Quecksilberchlorid (Sublimat)	9,8	M.	½	9,42
Quecksilberbromür	10,14	M.	½	9,675
Quecksilberbromid	12,16	M.	½	12,373
Quecksilberiodid	15,6—16,2	M.	½	15,68
Schwefelquecksilber (Zinnober)	5,51	M.	⅓	5,39 **)

Aufser von diesen hat man noch das specifische Gewicht mehrerer Verbindungen ermittelt, welche wieder aus Ver-

*) Bromwasserstoff nicht durch directe Wägung, sondern dadurch, dafs man ermittelt hat, dafs 1 Maafs Bromwasserstoff aus ½ Maafs Bromgas und ½ Maafs Wasserstoffgas besteht.

**) BD. bedeutet Berzelius und Dulong, B. Berzelius, Bé. Bérard, BA. Biot und Arago, G. Gay-Lussac, GT. Gay-Lussac und Thénard, C. Colin, R. Rose, D. Dumas, M. Mitscherlich.

Digitized by Google

bindungen zusammengesetzt sind, deren specifisches Gewicht sich bestimmen läfst; dahin gehören besonders die Cyanverbindungen; die Aether- und Kohlenwasserstoffverbindungen erwähne ich nicht, da man über die Art, wie man ihre Zusammensetzung anzusehen hat, noch nicht allgemein einig ist.

	Bestimmt.	Berechnet.
Cyan	1,8064 G.	1,81879
Cyanwasserstoff	0,9476 G.	0,94379

Aus dem specifischen Gewichte dieser Substanzen folgt nun, dafs sich verbinden:

Maafs		Maafs		Maafs	
1	Stickstoffgas mit	1	Sauerstoffgas	zu 2	Stickstoffoxydgas
1	Chlorgas -	1	Wasserstoffg.	- 2	Chlorwasserstoffgas
1	Bromgas -	1	-	- 2	Bromwasserstoffgas
1	Iodgas -	1	-	- 2	Iodwasserstoffgas
1	Cyangas -	1	-	- 2	Cyanwasserstoffgas
1	- -	1	Chlorgas	- 2	Chlorcyangas
1	Quecksilbrg. mit	1	Chlorgas	zu 1	Quecksilberchloridgas
1	- -	1	Bromgas	- 1	Quecksilberbromidgas
1	- -	1	Iodgas	- 1	Quecksilberiodidgas
2	Wasserstffg. mit	1	Sauerstoffgas	zu 2	Wassergas
2	Stickstoffgas -	1	-	- 2	Stickstoffoxydulgas
2	Quecksilbrg. -	1	Chlorgas	- 2	Quecksilberchlorürgas
2	- -	1	Bromgas	- 2	Quecksilberbromürgas
2	Sauerstoffgas -	1	Stickstoffgas	- 2	salpetrichtes Salpetersäuregas
1	Stickstoffgas mit	3	Wasserstoffgas	zu 2	Ammoniakgas
1	Arsenikgas mit	3	Sauerstoffgas	zu 1	arsenichter Säure
1	Schwefelgas -	3	Chlorgas	- 1	Chlorschwefelgas
1	Schwefelg. mit	6	Sauerstoffgas	zu 6	schweflichter Säure
1	- -	6	Wasserstoffgas	- 6	Schwefelwasserstoffgas
1	Phosphorg. mit	6	Wasserstoffgas	zu 4	Phosphorwasserstoffgas
1	Arsenikgas -	6	-	- 4	Arsenikwasserstoffgas
1	Phosphorgas -	6	Chlorgas	- 4	Phosphorchlorürgas
1	Arsenikgas -	6	Chlorgas	- 4	Arsenikchlorürgas
1	- -	6	Iodgas	- 4	Arsenikiodgas
1	Schwefelg mit	6	Quecksilbergas	zu 9	Schwefelquecksilbergas
1	Schwefelg. mit	9	Sauerstoffgas	zu 6	Schwefelsäuregas
1	Phosphorg. mit	10	Chlorgas	zu 6	Phosphorchloridgas.

Aus dem Verhältnifs, in welchem der Schwefel sich mit anderen Substanzen verbindet, aus der Krystallform seiner Verbindungen und seiner Wärmecapacität folgt: dafs sich die Anzahl der Atome im Sauerstoffgase, Chlorgase u. s. w. zu der im Schwefelgase wie 1 : 3, zu der in der gasförmigen schweflichten und Schwefelsäure, zu der des Schwefelwasserstoffgases, und zu der des Chlorschwefelgases wie 1 : 2 verhält. Nimmt man dagegen in allen einfachen Gasarten bei gleichen Maafsen gleiche Anzahl Atome an, so würde sich die Anzhl Atome im Sauerstoffgase, Chlorgase u. s. w. zu der in der gasförmigen schweflichten Säure und Schwefelsäure, zu der im Schwefelwasserstoffgase, und zu der im Chlorschwefel wie 1 : 6, und zu der im Schwefelquecksilber wie 1 : 9 verhalten. Da diese Verhältnisse bei den übrigen Verbindungen nicht vorkommen, und zu complicirt sind, um im Mindesten wahrscheinlich zu seyn, so stimmt also der Schlufs, welchen man aus dem specifischen Gewichte der gasförmigen Schwefelverbindungen auf die Anzahl der Atome im Schwefelgase machen kann, vollkommen mit dem, was man aus dem Verhältnisse, wonach die Schwefelverbindungen zusammengesetzt sind, aus ihrer Krystallform und der Wärmecapacität schliefsen kann, überein. — Weder aus dem Verhältnifs, wonach die Phosphor- und Arsenikverbindungen zusammengesetzt sind, noch aus ihrer Eigenschaft, noch aus ihrer Form kann man bestimmen, ob das Phosphorgas eben so viel oder doppelt so viel Atome als das Sauerstoffgas, Chlorgas u. s. w. bei gleichen Maafsen enthält, nur die Wärmecapacität spricht für die doppelte Anzahl. Nimmt man diese an, so verhält sich die Anzahl der Atome im Sauerstoffgase u. s. w. zu der im Phosphor- und Arsenikwasserstoffgase, und zu der im Phosphorchlorür-, Arsenikchlorür- und Arsenikiodürgase wie 2 : 1, also wie zu der im Ammoniak; zu der in der arsenichten Säure wie 1 : 1 und zu der im Phosphorchlorid wie

3 : 1. Bei gleicher Anzahl ist das erste Verhältnifs wie 4 : 1, das zweite wie 2 : 1, das dritte wie 6 : 1; welche Verhältnisse allerdings nicht so einfach sind wie die ersteren, aber doch nicht so zusammengesetzt, dafs sie als entscheidend für die doppelte Anzahl betrachtet werden könnten.

Da die selenichte Säure und schweflichte Säure gleiche Atome enthalten, aber Verbindungen eingehen, welche sehr von einander verschieden sind, so war es nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob das specifische Gewicht der beiden Säuren im gasförmigen Zustande nicht ein abweichendes Verhältnifs zeigte; ich fand das specifische Gewicht der gasförmigen selenichten Säure zu 4,0, woraus folgt, dafs ein Maafs selenichter Säure wie die schweflichte Säure ein Maafs Sauerstoff enthält; nach diesem Verhältnifs berechnet erhält man nämlich 3,85.

Da bei allen den Metallen, in denen man die relative Anzahl der Atome mit Sicherheit kennt, kein Metalloxyd vorkömmt, in welchem 4 Atome Metall mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind, und die Metalloxyde, in welchen zwei Atome Metall mit einem Atom Sauerstoff schon die Eigenschaften der Suboxyde besitzen, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs im Quecksilberoxydul gleichfalls dieses Verhältnifs stattfinde, und dafs im Quecksilbergase, da das Quecksilberoxydul aus 4 Maafs Sauerstoffgas und einem Maafs Quecksilsilbergas besteht, nur halb so viel Atome als im Sauerstoffgase bei gleichem Maafse enthalten sind, wofür gleichfalls die Wärmecapacität spricht.

Eine andere wichtige Frage ist, ob man nicht aus dem specifischen Gewichte von mehreren chemischen Verbindungen auf die Anzahl Atome, welche darin enthalten ist, schliefsen kann? Die Verbindungen des Zinns und Titans mit dem Chlor, und die des Antimons mit dem Chlor, und die des Kiesels und Bors mit dem Chlor und Bor lassen solche Beobachtungen zu.

Das specifische Gewicht des Chlorzinngases beträgt, nach Dumas, 9,1997 (berechnet 8,934), das des Chlortitangases 6,836 (berechnet 6,555); aus der Zusammensetzung beider Verbindungen folgt, dafs in einem Maafs dieser Gasarten zwei Maafs Chlor enthalten sind. Ist mit 2 At. Chlor 1 At. Titan oder Zinn verbunden, so ist das Verhältnifs der Anzahl der Atome im Sauerstoffgase zu der Anzahl der Atome in diesen Verbindungen wie 1 : 1; ist mit 4 Atomen Chlor ein Atom Titan oder Zinn verbunden, so ist das Verhältnifs wie 2 : 1. Da für das letztere Verhältnifs insbesondere die Krystallform, unter anderen die des Titaneisens, spricht, und beide Verhältnisse so einfach sind, dafs das eine wie das andere stattfinden kann, so läfst sich aus dem specifischen Gewicht des Chlorzinns und Chlortitans nichts entscheiden.

Das specifische Gewicht des Antimonchlorürgases habe ich zu 7,8 gefunden, berechnet beträgt es 7,32. Aus der Zusammensetzung dieser Verbindung folgt, dafs ein Maafs derselben 1½ Maafs Chlorgas enthält; also eben so viel Chlorgas wie ein Maafs Phosphorchlorür und Arsenikchlorür. Das specifische Gewicht dieser Verbindung zeigt also dieselbe Uebereinstimmung zwischen Phosphor, Arsenik und Antimon, welche man schon bei ihren übrigen Verbindungen kennt.

Das specifische Gewicht des Chlorbors beträgt nach Dumas's Untersuchung 3,942 (berechnet 4,035), das des Fluorbors 2,312 (berechnet 2,308); aus der Zusammensetzung folgt, dafs ein Maafs Chlorbor 1½ Maafs Chlor, und wenn im Fluor- und Chlorgase gleiche Atome enthalten sind, ein Maafs Fluorbor 1½ Maafs Fluor und gleiche Mengen Bor enthält, dafs also auch das Bor mit dem Phosphor, Arsenik und Antimonoxyd zusammenzustellen ist, wofür insbesondere die grofse Aehnlichkeit spricht, welche arsenichte Säure, Antimonoxyd und Borsäure in ihren Verbindungen, z. B. in den weinsauren, zeigen.

Digitized by Google

Das specifische Gewicht des Chlorkieselgases hat Dumas zu 3,600 gefunden, berechnet beträgt es 3,598; aus der Zusammensetzung folgt, dafs in einem Maafs 2 Maafs Chlor enthalten sind. Sind darin 1 Atom Kiesel mit 6 Atomen Chlor verbunden, so ist das Verhältnifs der Anzahl der Atome im Sauerstoffgase zu der dieser Verbindungen wie 3 : 1, sind darin 4 Atome Chlor enthalten wie 2 : 1. Aus dem Verhältnifs, in welchem sich die Kieselsäure mit anderen Substanzen verbindet, ist es am wahrscheinlichsten, dafs sie 3 Atome Sauerstoff enthält, und dafs die ihr entsprechende Verbindung des Chlors mit dem Kiesel 6 Atome Chlor enthält; das specifische Gewicht kann bei den angeführten Verhältnissen, wovon das eine eben so einfach als das andere ist, nichts entscheiden.

Ueber den Gebrauch des Lufttthermometers.

Zur Bestimmung der Temperatur unter 270° habe ich das Quecksilberthermometer angewandt; von 270° bis 700° habe ich mich der Ausdehnung der Luft bedient, und dazu das Lufttthermometer mit einigen Vorrichtungen versehen, durch welche die Temperatur der Luft eben so genau wie vermittelst eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers bestimmt werden kann.

Man wendet dazu ein Glasrohr *C* (Fig. 1) von 1 Fufs Länge und ⅞ Zoll Durchmesser an, und von so dickem Glase, dafs es 75 Gr. wiegt; in dieses Rohr gehen ungefähr 1500 Gr. Quecksilber hinein. An beide Enden des Rohrs schmilzt man zwei weite Thermometerröhren *A* und *B* an, von gleicher Länge, und zwar von ungefähr 8 Z.; in ein Thermometerrohr von dieser Länge gehen 2 Gr. Quecksilber hinein, so dafs sich also der Inhalt des engen Rohrs zu dem des weiten wie 1 : 750 verhält. Die Enden der Thermometerröhren zieht

man aus, wobei man den Kanal etwas ausblasen kann. Das Rohr theilt man nun dem Inhalte nach in zwei gleiche Theile, die Mitte bezeichnet man mit einem durch Flufsspathsäure eingeätzten Strich, welcher rund um das Rohr herumgeht. Diese Eintheilung in zwei Hälften geschieht mit Quecksilber, wovon man so viel mit einer Handpumpe in das Rohr hineinzieht, bis etwas mehr als die Hälfte des Rohrs damit gefüllt ist, man kann dadurch, dafs man das Rohr umkehrt, allmählig so viel Quecksilber heraustreten lassen, bis die Oberfläche des Quecksilbers, wenn man das Rohr senkrecht stellt, beim Umkehren genau auf demselben Punkt steht. Um das Rohr bequem in den Apparat, dessen Temperatur es bestimmen soll, hineinlegen zu können, biegt man das eine enge Rohr *B* um. Man füllt es mit trockener Luft, indem man das Ende *B* mit einem Rohr mit Chlorcalcium und das Ende *A* mit einer Handpumpe verbindet, und zieht eine Zeitlang ganz langsam die trockne Luft hindurch, das Ende *B* schmilzt man ganz nahe an seiner Spitze, während es noch am Chlorcalciumrohre sitzt, mit einem Löthrohr zu. Wenn nun dieses Rohr in dem Apparat, welchen ich gleich beschreiben werde, die Temperatur, welche man bestimmen will, erreicht hat, so schmilzt man die Spitze des Rohrs *A* gleichfalls mit einem Löthrohr zu, und bestimmt sogleich den Barometerstand. Die Spitze *A* bricht man unter Quecksilber in dem Gefäfs *A* (Fig. 2) ab, welches ohne Schwierigkeit geschieht, wenn die Spitze etwas ausgezogen war. Das Rohr hängt man alsdann perpendiculär in einem Apparat auf, dessen unterer Theil aus einem Brette *l* besteht, worin in der Mitte ein Loch ist, welches zur Seite aufgeschnitten ist, oben bindet man es mit einem Bindfaden fest; die dünnen Stäbe, welche die Bretter *ll* verbinden, und der Stab *f* bestehen aus Eisendraht. Der Stab *f* geht durch die Schraube *h* frei hindurch, so dafs man ihn schnell hoch und niedrig stellen kann; frei über dem Stab

ist gleichfalls die dicke Hülse *a*, durch deren Wand die Schraube *c* geht, so dafs, wenn diese angezogen wird, der Stab darin befestigt werden kann; die genauere Einstellung macht man alsdann mit der Schraube *h*, durch welche man die Hülse *a*, die frei auf dem Kopf dieser Schraube ruht, hoch und niedrig stellen kann, ohne dafs sie sich herumdreht. Vermittelst dieser Vorrichtung stellt man das Rohr so hoch, dafs das hineingetretene Quecksilber genau bis zum Strich geht, welches stattfindet, wenn der Strich die Oberfläche des Quecksilbers schneidet. Die Höhe des Quecksilbers bestimmt man mit einem Maafsstabe, welcher sich in eine Spitze *e* endigt. Der Maafsstab hängt in zwei Charnieren (Fig. 3), welche zwei gegen einander perpendiculäre Bewegungen zulassen, so dafs er durch seine Schwere sich perpendiculär stellt; beim Charnier *o* ist eine Schraube angebracht, welche, wenn man ihn weglegen will, losgeschraubt wird. Von diesem Charnier geht eine Stange, welche oben eine Schraube hat, durch die Hülse *i*; diese Stange hat eine Rinne, in welche ein in der Hülse befestigter Stift *e* hineingeht, so dafs man vermittelst des Schraubenkopfes *b*, worin eine Schraubenmutter sich befindet, und welcher auf der Hülse *i* frei aufliegt, den Maafsstab hoch und niedrig stellen kann, ohne dafs er sich mit herumdreht. Der Maafsstab ist mit einem Nonius *c* versehen, welcher mit einer Schraube eingestellt wird; um mit dem Maafsstab noch bis unten an die Oberfläche des Quecksilbers kommen zu können, hat der Nonius mit einem sehr dünnen, in einem rechten Winkel gebogenen Ansatz versehen werden müssen, dessen untere scharfe Kante in dieser Zeichnung bei *d* steht. Die Spitze *e* ist mit Stellschrauben versehen, so dafs sie gerade so gestellt ist, dafs wenn sie und die scharfe Kante des Ansatzes das Quecksilber berührt, der Nonius 90 Millimeter zeigt. Am Maafsstabe kann man $\frac{1}{20}$ Millimeter direct ablesen und $\frac{1}{100}$ Millimeter abschätzen. Mit

dem Ablesen der Höhe wartet man, bis die einzelnen Theile des Apparats eine gleichmäfsige Temperatur erreicht haben, welches, da der Apparat *B* beim Hineinhängen durch die warme Hand leicht eine höhere Temperatur erhalten hat, sehr zu berücksichtigen ist; und bestimmt dann zugleich die Temperatur des Appsrates und den Barometerstand. Am besten hängt man das Barometer daneben auf, damit die Quecksilbersäule und der Maafsstab desselben auch die Temperatur des Apparats annimmt. Bei dieser Art Beobachtung hat man also keine Correctionen für die Temperatur der Quecksilbersäule und des Maafsstabes zu machen. Jede Parallaxe beim Ablesen vermeidet man dadurch, dafs man die scharfe Kante des Ansatzes, die Quecksilberoberfläche und den rund um das Glasrohr herumgehenden Strich in eine Ebene bringt.

Die Ausdehnung, welche die Luft in der Röhre erlitten hat, findet man aus dem Raum, welchen die im Rohr zurückgebliebene Luft bei demselben Druck einnimmt, bei welchem man die Erwärmung anstellte; durch den Versuch findet man, dafs die zurückgebliebene Luft die Hälfte vom Inhalt des Thermometers einnimmt, und dafs diese Hälfte unter einem Druck einer Quecksilberhöhe sich befindet, welcher um die gemessene Höhe geringer ist, als der Barometerstand. Der Barometerstand betrug zum Beispiel $762^{mm},00$ die Höhe der Quecksilbersäule im Rohr 242 Millimeter, so ist die Luft durch die erhöhte Temperatur um $\frac{762}{762,00-242,00} \cdot 2 = 2,9308$ ausgedehnt worden. Will man nun, wie es für diese Versuche nothwendig ist, bestimmen, um wie viel die Luft von 0° sich durch die erhöhte Temperatur ausgedehnt hat, so mufs man die Ausdehnung, welche durch die Temperatur, wobei der Versuch angestellt, entsteht, noch in Rechnung bringen; und da diese Ausdehnung im Glase stattfindet, das Glas also

mit ausgedehnt wird, welches $^1/_{267,00}$ beträgt, so mufs man für jeden Grad nicht 0,00375, sondern 0,00372 in Rechnung bringen. War die Temperatur also 15°, so beträgt die Ausdehnung der Luft von 0° an 2,9308, $(1 + 15 . 0{,}00372 =)$ 3,09433. War der Barometerstand bei dieser Bestimmung von dem beim Zublasen des Rohrs verschieden, so mufs man diesen auch noch in Rechnung bringen, was man jedoch leicht dadurch vermeidet, dafs man sogleich nach dem Erkalten des Apparats die Bestimmung der Ausdehnung der Luft vornimmt.

Nach diesem Versuch verhält sich also der Raum, welchen die atmosphärische Luft beim Zuschmelzen einnahm, zu dem, welchen sie bis bei 0° einnahm, wie 3,09433 : 1; oder das Gewicht der Luft, welche in dem Gefäfs beim Zuschmelzen enthalten war, verhält sich zu dem Gewicht der Luft, welche bei 0° darin enthalten war, wie 1 : 3,0943 *).

Da die Ausdehnung des Glases für jeden Grad von 0° bis 100° 0,002548 und von 0° bis 300° 0,000030325 beträgt, so kann man sie von 0° bis 600° ohne bedeutenden Fehler zu 0,00003479 annehmen; aus der Ausdehnung der Luft findet man also, dafs die Temperatur 564° $\left(=\frac{3{,}0944-1}{0{,}00375-0{,}00003497}\right)$ betrug.

Nachdem man auch die andere Spitze abgebrochen hat, läfst man das Quecksilber aus der Röhre herauslaufen, reinigt

---

*) Die angeführte Berechnung kann man zu folgender Formel zusammenstellen:

$$\frac{a}{b} = a \cdot \frac{p}{p-d} \cdot (1 + 0{,}00372\,t) \cdot \frac{p''}{p'}$$

a = das Gewicht der Luft, welche bei 0° in das Rohr hineingeht, b Gewicht der Luft, womit beim Zublasen das heifse Rohr gefüllt war, d Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer p = beobachteter Barometerstand und p' corrigirter Barometerstand bei der Bestimmung der Quecksilberhöhe im Rohre, p'' corrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen des Rohres.

dieselbe vollständig davon mit Salpetersäure und füllt sie, wie ich angeführt habe, wieder mit trockner Luft. Man kann ein solches Rohr zu sehr vielen Versuchen anwenden; am Ende jedes Versuchs kann man sich überzeugen, ob auch der Strich noch genau den Mittelpunkt zeigt, sollte dieses nicht mehr der Fall seyn, so bestimmt man, indem man das Quecksilber abwägt, welches in die gröfsere Abtheilung mehr hineingeht als in die kleinere, das Verhältnifs des Theils des Rohrs, welcher mit Luft gefüllt ist, zu dem Inhalt des ganzen Rohrs.

Bestimmung des Gewichts der erhitzten Gasart.

Um einen bestimmten Raum mit dem erhitzten gasförmigen Körper zu füllen, habe ich mich der Methode bedient, welche Dumas zuerst mit so glücklichem Erfolge angewandt, und die ihn zu so vielen schönen Resultaten geführt hat. Er brachte nämlich, wie bekannt ist, in einen Kolben die flüchtige Substanz in einem solchen Ueberschufs hinein, dafs sie in Gasform ungefähr einen viel gröfseren Raum einnahm, als der Inhalt des Kolbens betrug, zog den Hals des Kolbens in eine Spitze aus, erhitzte den Kolben in einem Bade von einem leichtflüssigen Metallgemenge und schmolz die Spitze zu, wenn der Kolben bis über den Kochpunkt der Substanz erhitzt war.

Da bei mehreren Körpern, deren specifisches Gewicht ich bestimmte, der hohe Kochpunkt derselben die Anwendung des Metallbades, welches die Röhren zusammendrücken würde, unmöglich macht, so wie überhaupt das Metallbad jenseits 300° nicht bequem mehr anwendbar ist, so will ich die besonderen Methoden, welche ich angewandt habe, anführen, und zwar zuerst die Methode, welche ich bei einer Temperatur von über 300°, dann die, welche ich von 100° bis 300°, und zuletzt die, welche ich bei 100° angewandt habe.

Bei den Substanzen, welche zu diesen Bestimmungen bis

zur Rothglühhitze erhitzt werden mufsten, habe ich ein Rohr (Fig. 4), genau von derselben Gröfse wie das Luftthermometer, angewandt. Das Rohr wurde zuerst vollständig trocken gemacht, indem das Ende *C* mit einem Rohr mit Chlorcalcium und das Ende *A* mit einer Handpumpe verbunden, und eine Zeitlang trockne Luft durchgezogen wurde. War es vollkommen trocken, so wurde das Rohr bei *e* abgeblasen, und die Substanz, welche gleichfalls vorher erwärmt und wasserfrei gemacht wurde, hineingeschüttet, und zwar in solchem Ueberschufs, dafs ungefähr 30 Mal mehr hineingeschüttet wurde, als davon am Schlufs der Operation als Gas darin zurückblieb.

Das Rohr und das Luftthermometer wurden nun in einem Apparat neben einander gestellt, in welchem beide so genau als möglich dieselbe Temperatur erhielten. Dieses erreicht man dadurch, dafs man einen eisernen Cylinder (Fig. 5), welchen man an dem einen Ende mit einem dicken Boden versieht, in einem Zugofen, dessen Temperatur man durch Schiefer und eingelegte Steine so reguliren kann, dafs der Cylinder zu gleicher Zeit an allen Stellen gleich stark roth glüht; die Wände des Cylinders müssen wenigstens einen Zoll dick seyn. In diesen Cylinder stellt man den Apparat, worin die Röhren sich befinden; dieser besteht aus zwei vorn und hinten geschlossenen Cylindern, wovon der eine im andern steckt; in der Wand des äufsern Cylinders *A* sind an mehreren Stellen kupferne Stäbe angebracht, welche jede Berührung des äufseren Cylinders mit dem eisernen und mit dem inneren verhindern, so dafs die Luft, welche sich dazwischen befindet, rund herum und hinten und vorne frei circuliren kann. In dem einen Cylinder (Fig. 6 u. 7) sind vier Stangen angebracht, woran gebogene Haken *g g* befestigt sind, auf diese legt man neben einander das Luftthermometer und das Glasrohr mit der Substanz, verschliefst die obere Oeffnung des inneren Cylinders

mit dem Deckel *e* und die vordere mit dem Deckel *l*, in welchen Oeffnungen für die Enden *A* der Glasröhren befindlich sind. Der innere Cylinder *B* wird alsdann in den äufseren *A* gesteckt, und dieser mit seinen Deckeln *c* und *l* gleichfalls verschlossen; die Oeffnung *h* ist wegen des Endes *A* des Rohres *B* etwas gröfser als die Oeffnung *i*, welche nur so grofs ist als das Ende *A* des Luftthermometers. Um aber den Luftzug abzuhalten, kann man sie mit einem Schieber verkleinern; der Deckel *l* ist noch mit einigen kupfernen Stäben zum Auflegen von Kohlen versehen.

Wenn der eiserne Cylinder gleichmäfsig schwach roth glüht, setzt man den Apparat hinein; unter der Stange *s* befestigt man ein Netz, worauf man, so wie auf den Stangen *a*, glühende Kohlen legt, so dafs das Glasrohr bis *o* damit umgeben ist. Wenn die Substanz sich zu verflüchtigen anfängt, so entweicht zuerst der gröfste Theil der atmosphärischen Luft, welche späterhin von dem sich entwickelnden Dampfe fast ganz vollständig ausgetrieben wird. In dem Ende *A*, welches man kalt halten kann, werden die Dämpfe verdichtet, und zwar vollständig, dafs man z. B. bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Arsenikdampfs keinen Geruch nach Arsenik im Laboratorium bemerkt. Hat die Entwickelung der Dämpfe aufgehört, welches man leicht beobachten kann, so schmilzt man rasch und zu gleicher Zeit das Luftthermometer und das Glasrohr zu, und zwar bei *o*. Man nimmt alsdann die auf dem Netze liegenden Kohlen fort, und zieht mit einem Haken, welchen man in das Loch der Stange *s* steckt, den Apparat aus dem Ofen, indem man ein Eisenblech darunter hält, worauf man ihn erkalten läfst.

Sehr leicht gelingt es bei den Substanzen, welche bei einer hohen Temperatur flüchtig sind, den ganzen Inhalt des Rohrs in dem vorderen Ende bei *o* nach dem Zuschmelzen zu verdichten; wenn man nämlich die Kohlen weggenommen

hat, so wird das Gas in diesem Theil des Rohrs sogleich verdichtet, und aus dem heifsen Rohre strömt neues Gas hinein, welches gleichfalls sogleich verdichtet wird. Man kann die Spitze *t* mit Wasser kalt machen, und auf diese Weise, während inwendig über 500° ist, alles Gas darin condensiren. Wenn man also die Quantität der Luft, die in dem Gefäfs zurückbleibt, welche, wie ich gleich anführen werde, höchstens 1 bis 1½ Procent beträgt, unberücksichtigt läfst, so ist, wenn man diese Spitze abbricht, sie wiegt, glüht und wieder wiegt, das was sie vor dem Glühen mehr wiegt als nach dem Glühen, das Gewicht des im Rohr vorher enthaltenen Gases.

Dadurch, dafs das Lufttthermometer und das Glasrohr von gleicher Gröfse und gleicher Dicke sind, dafs beide neben einander liegen, und durch die erwärmende Luft, welche frei circuliren kann, erhitzt werden, und diese Luft ihre Temperatur durch den inneren kupfernen Kasten erhält, welche wiederum durch circulirende Luft erwärmt, und dafs derselbe Fall beim äufseren Cylinder *A* eintritt, wofür die Luft durch den grofsen eisernen Cylinder, welcher ein Wärmereservoir ist, erwärmt wird, so haben beide Glasröhren eine so gleiche Temperatur, dafs wenn man zwei Lufttthermometer anwendet, beide genau dieselbe Temperatur zeigen. Man kann auf den Haken *g* (S. 152) ein solches zweites Thermometer stellen; ich habe es aber gewöhnlich für unnöthig gehalten.

Durch das Lufttthermometer findet man auch, wie ich schon angeführt habe, in welchem Verhältnifs das Gewicht der Luft, welche bei 0° in dem Lufttthermometer enthalten ist, zu der steht, welche beim Zuschmelzen darin enthalten war. Um den Druck, unter welchem es sich befand, berechnen zu können, mufs man gleich beim Zuschmelzen das Barometer beobachten.

Das sorgfältig gereinigte Glasrohr wird nun mit seinem

Inhalt gewogen, und zugleich die Temperatur der Waage und der Barometerstand bestimmt. Die ausgezogene Spitze *e* wird dann unter Wasser, welches vorher sorgfältig ausgekocht worden ist, vorsichtig abgebrochen; gewöhnlich ist ein wenig atmosphärische Luft, ⅓ Proc. vom Inhalt des Rohrs, darin zurückgeblieben, diese bestimmt man, indem man das Rohr mit dem hereingetretenen Wasser wiegt, und nachher, indem man die Luft austreibt, es ganz mit Wasser füllt und die dadurch entstandene Gewichtszunahme bestimmt. Das Rohr ganz mit Wasser gefüllt und mit der abgebrochenen Spitze wird gewogen, das Wasser läfst man aus dem Rohr herausfliefsen, reinigt es von der Substanz, trocknet es vollständig aus, füllt es mit trockner Luft und bestimmt das Gewicht des Rohrs und der abgebrochenen Stücke.

Ich will die Bestimmung des specifischen Gewichts des Arseniks als ein Beispiel anführen, wie man aus der angegebenen Bestimmung das specifische Gewicht berechnen kann.

Corrigirte *) Barometerhöhe beim Zuschmelzen $754^{mm},50$.

Gewicht des Rohrs mit dem Arsenik 55,417 Grm. bei $754^{mm},50$ corr. Bar. und 9° T.

Das Rohr ganz gefüllt mit Wasser 164,7 Grm.; Temp. des Wassers 12°.

Das Wssser, welches die Stelle der zurückgebliebenen Luft einnahm, betrug 0,4 Grm. (12°) = 0,4 Cubik-Centimeter.

Das Rohr gefüllt mit trockner Luft wog 55,1065 Grm.

Um den Inhalt des Rohrs zu bestimmen, mufs man das Gewicht des mit trockner Luft gefüllten Rohrs von dem des mit Wasser gefüllten Rohrs abziehen, und zu der erhaltenen

---

*) Die Quecksilbersäule und der Maafsstab ist nämlich auf 0° berechnet, und der Stand meines Barometers mit dem Normalbarometer des Hrn. Prof. Poggendorff verglichen worden.

Zahl das Gewicht der im Rohr enthaltenen Luft, dessen Gewicht man zu viel angezogen hat, hinzu addiren:

Rohr mit Wasser	164,70
Rohr mit Luft	55,11
	109,59
Die Luft	0,14
	109,73

Hiervon mufs man noch abziehen, was das im Rohr zurückgebliebene Arsenik, dessen specifisches Gewicht 5,96 beträgt, mehr wiegt als das Wasser, dessen Raum es einnimmt, nämlich 0,35. Das Wasser, welches bei $7\frac{1}{2}°$ in das Rohr hineingeht, beträgt folglich:

109,38;

nun verhält sich das Gewicht des Wassers von 4°,1 zum Gewicht der Luft bei 0° und 760^{mm} Bar. wie 1 : 769,8.

Um aus dem Gewichte des Wassers das Gewicht der Luft zu finden, mäfste die Ausdehnung des Wassers in Rechnung gebracht werden, da aber die Ausdehnung des Glases von 4°,1 bis 12° gleichfalls in Rechnung gebracht werden mufs, so werden die angeführten Zahlen dadurch nicht verändert; ist die Temperatur des Wassers über 12°, so ist diese Correction zu berücksichtigen.

Die Luft folglich, welche bei 0° und 760^{mm} Bar. in das Gefäfs hineingeht, beträgt $\frac{109,73}{769,8}$ Grm. = 0,1425 Grm. Das Rohr war bei 754^{mm},50 B. zugeschmolzen worden; die Luft, welche bei diesem Barometerstand hinein geht, beträgt also $\frac{754,50 \cdot 0,1425}{760}$ Grm. = 0,1416 Grm.

Vermittelst des Lufthermometers wurde gefunden, dafs das Gewicht der Luft, welche beim Zuschmelzen in das Glasrohr hineingeht, sich zu dem Gewicht der Luft, welche bei 0° und bei demselben Druck, welcher beim Zuschmelzen stattfand,

in das Rohr hineingeht, wie 1 : 3,355 verhält. Folglich wiegt die Luft, welche bei der angewandten erhöhten Temperatur in das Glasrohr hineinging, $\frac{0,1416}{3,355}$ Grm. = 0,0422 Grm.

Das Rohr mit Arsenik wurde bei 0° und 754^{mm},5 corr. Bar. in der Luft gewogen; wenn man das Gewicht der darin enthaltenen Substanz bestimmen will, so mufs man das Gewicht des mit Luft gefüllten Rohrs abziehen, und das Gewicht der Luft, welche das Rohr bei der Temperatur und dem Druck, als es mit der Substanz gewogen wurde, füllte, hinzufügen. Wir haben schon berechnet, dafs bei 754^{mm},5 B. und 0° dieses 0,1416 Grm. beträgt, folglich bei 9° $\frac{0,1416}{1 + 0,00372 \cdot 9}$ = 0,1370 Grm. Das Arsenik, welches in dem Rohr beim Zuschmelzen enthalten war, beträgt also:

$$55,417 - 55,1065 + 0,1370 = 0,4475.$$

Da das Gewicht der Luft, welche bei der Temperatur, wobei das Rohr geschmolzen wurde, in das Rohr hineingeht, 0,0422 beträgt, so ist:

$$0,0422 : 0,4475 :: 1 : 10,6.$$

Da aber etwas Luft in dem Glasrohr zurückgeblieben war, so ist dieses specifische Gewicht das specifische Gewicht eines Gasgemenges von dem Arsenikgase und etwas atmosphärischer Luft. Das Wasser, welches die Stelle der zurückgebliebenen Luft einnahm, betrug 0,4, folglich nahm diese Luft $\frac{0,40}{109,39}$ = 0,37 Procent vom Inhalt des Rohrs bei 12° oder 0,35 Proc. bei 0° ein, welches bei der Temperatur, wobei das Glasrohr zugeschmolzen wurde, 1,17 Proc. (= 0,35 . 3,355) vom Inhalt des Rohrs beträgt; bringt man diese Luft in Rechnung, so beträgt das specifische Gewicht der arsenichten Säure:

$$\frac{(10,6 \cdot 100) - 1,17}{98,83} = 10,71.$$

Nach einem zweiten Versuch betrug das specifische Gewicht des Arsenikgases 10,60.

Wenn die Substanzen schon bei einer Temperatur unter 300° eine genaue Bestimmung zuliefsen, so habe ich mich zuerst des Metallbades bedient, statt dessen ich später häufig mit vielem Vortheil ein Bad von Chlorzinkauflösung habe anwenden können. Bei einer Temperatur über 110° verdient eine Zinkauflösung als Bad vor allen anderen Flüssigkeiten den Vorzug. Herr Hofrath Soltmann hat mich zuerst auf die Anwendung derselben aufmerksam gemacht. Bei steigender Temperatur, welche man bis zur Verflüchtigung des Chlorzinks, die erst bei der Rothglühhitze stattfindet, erhöhen kann, wird diese Auflösung nie fest; die Temperatur steigt viel langsamer wie im Metallbade, da zur Erhöhung der Temperatur die Verflüchtigung einer bestimmten Menge Wassers nöthig ist, man kann daher die Operation sicherer leiten. Aufserdem hat sie ein viel geringeres specifisches Gewicht als die Metalle, so dafs man die Apparate bequemer darin befestigen kann.

Für das Metallbad wurde ein Gefäfs von Gufseisen von 17 Zoll Länge, 6 Zoll Breite und 6 Zoll Höhe, dessen Form man leicht aus der Figur 8 erkennt, in den Ofen (S. 152) gestellt, an beiden Enden hatte es einen Einschnitt; in diesem Gefäfs sind zwei kurze Stangen angebracht, und auf letzteren zwei breite Ringe befestigt, oben ist der Ring offen, und der eine Theil mit einem Charnier befestigt, um das Glasrohr *b* bequem einlegen zu können, mit dünnem Eisendraht werden die beiden Hälften des Ringes fest zugebunden, so dafs das Rohr sehr gut befestigt werden kann. Das Ende *c* des Rohrs wird umgebogen, und vorn ein Metallnetz zum Auflegen von Kohlen darunter gelegt. Das Thermometer *a* wird durch eine Vorrichtung gleichfalls gut befestigt. Das flüssige Metallgemenge, welches aus 8 Theilen Wismuth, 5

Theilen Blei und 3 Theilen Zinn besteht, gieſst man ganz allmählig in das erwärmte Gefäſs hinein, und steigert die Temperatur langsam; um im Bade allenthalben dieselbe Temperatur zu haben, setzt man das flüssige Metall fortdauernd mit einem ausgeschnittenen Eisenblech (Fig. 9) in Bewegung.*)

Unten in der hinteren Wand des gufseisernen Gefäſses ist ein Loch eingebohrt, um das Metall, wenn man die Operation beschlieſsen will, abflieſsen zu lassen. Das Glasrohr kann man fast ganz mit einem Pinsel vom Metall, während es noch flüssig ist, reinigen; man wickelt es nachher in Löschpapier ein, welches man mit starker Salpetersäure tränkt; nachdem die Salpetersäure eine Zeitlang eingewirkt hat, kann man es vollständig mit Wasser reinigen.

Zum Wasserbade, zu einem Bade von Kochsalz oder Chlorzinkauflösung wird ein ähnliches kupfernes Gefäſs angewandt. Da man bis 200° Korke anwenden kann, so sind die hinteren und vorderen Wände mit Löchern versehen, um die Thermometer *a a* durchzustecken (Fig. 10), das lange enge Rohr, welches an das weite Rohr *b* angeschmolzen ist, läſst man gleichfalls durch den Kork *c* hindurchgehen. Bei der Chlorzinkauflösung muſs man, um die Flüssigkeit zu bewegen, ein ausgeschnitteres Kupferblech anwenden. Das weitere Verfahren ist ganz so wie bei dem schon angeführten Versuch.

Bestimmung des specifischen Gewichts verschiedener gasförmiger Substanzen.

Brom.

Corrig. Barometerhöhe beim Zuschmelzen $753^{mm},80$

Temperatur des kochenden Wassers bei $753^{mm},8 = 99° \frac{3}{4}$

---

*) Das weitere Verfahren bei dem Versuche selbst ist übrigens ganz dasselbe wie bei dem Luftbade.

Das Rohr mit dem Brom wog bei 752^{mm},6 corr. B. und 15½° T.	74,89	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	73,679	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	381,95	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	6,9	Cubikcent.

Specifisches Gewicht 5,54.

Das Bromgas fing erst an sich zu entwickeln, wie die Temperatur des Wassers bis auf 62° gestiegen war.

Schwefel.

Corrig. Barometerhöhe beim Zuschmelzen	762^{mm},80	
Höhe des Quecksilbers im Lufthermometer bei 764^{mm},8 B. und 18½° T.	195^{mm},5	
Das Gewicht der erhitzten Luft verhält sich folglich zu dem der Luft von 0° wie	1 : 2,870	
Das Rohr mit dem Schwefel wog bei 763,^{mm},21 corr. B. und 8° T.	43,352	Grm.
Das Rohr mit dem Schwefel und Wasser von 16° gefüllt	185,00	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	43,091	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,5	C. C.

Specifisches Gewicht 6,90.

Das Schwefelgas wurde vollständig in dem kleinen Rohre verdichtet, und das Gewicht des Schwefels auch auf diese Weise noch bestimmt, es betrug 0,438½ Grm.

Phosphor.

Corrig. Barometerhöhe beim Zuschmelzen	759^{mm},94	
Höhe des Quecksilbers im Lufthermometer bei 761^{mm},1 und 20° T.	203^{mm},5	
In das Lufthermometer ging an Quecksilber hinein	1621	Grm.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	806	Grm.

Die erhitzte Luft verhält sich also zu der Luft von 0° wie	1 : 2,935	
Das Rohr mit dem Phosphor wog bei 759^{mm},94 corr. B. und 19° T.	62,3265	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft gefüllt	62,1995	Grm.
Das Rohr mit Wasser gefüllt	219,65	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,30	C. C.

Specifisches Gewicht 4,58.

Nach einem zweiten Versuch betrug das specifische Gewicht 4,60.

Arsenik.

Erster Versuch.

Corrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen der Glasröhren	754^{mm},5	
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 755^{mm},8 B. und 15° T.	339^{mm},5	
In das Luftthermometer ging hinein an Quecksilber	1344	Grm.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	768,2	Grm.
Das Gewicht der erhitzten Luft verhält sich also zu dem der Luft von 0° wie	1 : 3,355	
Das Rohr mit Arsenik wog bei 754^{mm},5 corr. B. und 9° T.	55,417	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12° und Arsenik	164,7	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	55,1065	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,4	C. C.

Specifisches Gewicht des Arsenikdampfs 10,71.

Zweiter Versuch.

Corrigirte Barometerhöhe beim Zuschmelzen	758^{mm},8	
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 760^{mm},85 B. und 18°,5 T.	289^{mm},4	

In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein	1403,2	Grm.
In den mit Luft gefüllten Theil	699,2	Grm.
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 3,462	
Das Rohr mit Arsenik wog bei 764mm,2 corr. B. und 16½° T.	71,704	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 18° und Arsenik	183,75	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	71,392	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,2	C. C.

Specifisches Gewicht 10,60.

Quecksilber.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	761mm,0	
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 762mm,4 B. und 13½° T.	137mm,15	
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 2,5634	
Das Rohr mit dem Quecksilber wog bei 761mm,5 corr. B. und 4½° T.	52,3195	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	51,7035	Grm.
Das Rohr mit Wasser gefüllt	320,75	Grm.
An Luft war zurückgeblieben ungefähr	0,1	C. C.

Specifisches Gewicht 7,03.

Mit diesem Versuch stimmen zwei andere, wovon bei dem einen das Gewicht des Quecksilbers selbst bestimmt wurde, genau überein.

Salpetrichte Salpetersäure.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	768mm,0	
Temperatur des kochenden Wassers	100¼°	
Das Rohr mit der Substanz wog bei 768mm,0 corr. B. und 12½° T.	42,5545	Grm.

Das Rohr mit trockner Luft	42,495	Grm.
Das Rohr mit Wasser	194,1	Grm.
An Luft war zurückgeblieben ungefähr	0,1	C. C.

Specifisches Gewicht 1,72.

Ein zweiter Versuch gab 1,71 spec. Gewicht.

Alle Versuche, das specifische Gewicht der wässerigen Salpetersäure, sowohl die, welche eine Proportion, als die, welche vier Proportionen enthält, zu erhalten, mifslangen; die erstere zerlegt sich, wie bekannt, sehr leicht, aber auch bei der letzteren wurde bei diesem Versuche wenigstens etwas zerlegt, es waren jedes Mal im Rohr rothe Dämpfe enthalten.

Schwefelsäure, wasserfreie.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	767^{mm},00	
Temperatur des kochenden Wassers	100¼°	
Das Rohr mit der Säure wog bei 767^{mm} corr. B. und 12° T.	40,974	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	40,743	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	182,75	Grm.
An Luft war zurückgeblieben ungefähr	0,1	C. C.

Specifisches Gewicht 3,0.

Die im Rohr enthaltene Schwefelsäure wurde aufserdem noch mit Chlorbaryumauflösung gefällt; sie gab 1,180 schwefelsaure Baryterde, worin 0,409 Schwefelsäure enthalten sind, also genau so viel, wie sich aus der Abwägung des Rohrs ergab; welches also zugleich ein Beweis ist, dafs die leichtflüchtige Substanz, welche man aus der rauchenden Schwefelsäure erhält, wasserfreie Schwefelsäure ist.

Drei andere Versuche gaben genau dasselbe Resultat, ein specifisches Gewicht nämlich von 3,01, 3,0 und 3,03.

Die wasserfreie Schwefelsäure wurde durch gelindes Erwärmen aus einer Retorte *a* (Fig. 11) in eine andere *b* überdestillirt, welche in Eis stand, und die vorher mit trockner

Luft gefüllt war, der Hals dieser Retorte war während der Destillation mit einem Chlorcalciumrohr *e* verbunden, und war so ausgezogen, dafs es in das Rohr *a* des Apparats, welches für diesen Versuch etwas weit genommen wurde, hineinging. Bei der Wiederholung der Versuche wurde die Schwefelsäure, welche als überschüssig bei dem vorhergehenden Versuch ausgetrieben wurde, sogleich in den Apparat geleitet. Die Apparate wurden mit Luft gefüllt, welche über Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet war.

Das specifische Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure zu bestimmen gelang nicht, weil jedes Glas von den Dämpfen derselben angegriffen und zersetzt war; da, wo die Schwefelsäure durch die enge Röhre entweicht, war das Glas ganz krystallinisch geworden, wie Reaumursches Porcellan.

Fester Chlorphosphor.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	761^{mm},4	
Corrig. Thermometerstand des Metallbades	222°	
Das Rohr mit dem Chlorphosphor wog bei 761^{mm},4 corr. B. und 15⅔° T.	65,303	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	64,815	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 13° gefüllt	293,215	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	1,8	C. C.

Specifisches Gewicht 4,85.

Ein zweiter Versuch stimmte mit diesem sehr nahe überein.

Der Chlorphosphor wurde in das Glasrohr, welches mit trockner Luft gefüllt worden war, auf ähnliche Weise wie die Schwefelsäure überdestillirt. Bei einer Temperatur des Metallbades von 184° C. fand erst der Uebergang in Gasform vollständig statt; im Rohre selbst konnte man das Flüssigwerden nicht bemerken, nachdem aber die zugeschmolzene Spitze erkaltet war, verdichtete sich zuerst eine Flüssigkeit,

welche aber gleich nachher fest wurde, so dafs also der Kochpunkt und Schmelzpunkt dieses Chlorphosphors einander sehr nahe liegen.

Arsenichte Säure.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	742^{mm},94	
Höhe des Quecksilbers im Lufttthermometer bei 743^{mm},75 B. und 15° T.	235^{mm},75	
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 3,092	
Das Rohr mit der arsenichten Säure wog bei 742^{mm} corr. B. und 15° T.	41,820	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	41,2225	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	172,15	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	1,0	C. C.

Specifisches Gewicht 13,85.

Ein zweiter Versuch stimmte mit diesem sehr nahe überein.

Arsenikiodür.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	761^{mm},55	
Höhe des Quecksilbers im Lufttthermometer bei 761^{mm},5 B. und 16° T.	168^{mm},85	
In das Luftthormometer ging hinein an Quecksilber	1497,3	Grm.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	748,0	Grm.
Die erhitzte Luft verhielt sich zur Luft von 0° wie	1 : 2,719	
Das Rohr mit Arsenikiodür wog bei 761^{mm},55 corr. B. und 15° T.	62,134	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	61,439	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 19°	169,8	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,3	C. C.

Specifisches Gewicht 16,1.

Digitized

Das Arsenikiodür wurde durch Zusammenschmelzen von Arsenik und Iod dargestellt, und durch Destillation gereinigt; es verflüchtigt sich nachher ohne einen Rückstand von Arsenik zurückzulassen.

Quecksilberchlorür (Calomel).

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	741^{mm},96	
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 763^{mm},6 B. und 14° T.	231^{mm},20	
Die erhitzte Luft zur Luft von 0° verhält sich also wie	1 : 3,054	
Das Rohr mit Quecksilberchlorür wog bei 741^{mm},7 corr. B. und 9° T.	36,624	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	36,369	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	151,55	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,40	C. C.

Specifisches Gewicht 8,35.

Quecksilberchlorid.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	759^{mm},00	
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 761^{mm},00 B. und 17° T.	194^{mm},6	
In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein	1446,60	Grm.
In den mit Luft gefüllten Theil desselben	726,95	Grm.
Die erhitzte Luft verhielt sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,842	
Das Rohr mit Quecksilberchlorid wog bei 764^{mm},2 corr. B. und 16½° T.	47,996	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	47,507	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 18°	201,45	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	1,00	C. C.

Specifisches Gewicht 9,8.

Quecksilberbromür.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	750^{mm},00	
Höhe des Quecksilbers im Lufthermometer bei 751^{mm},9 B. und 18½ T.	152^{mm},1	
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,676	
Das Rohr mit Quecksilberbromür wog bei 750^{mm},00 corr. B. und 11° T.	71,064	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	70,6935	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 17°	175,30	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,5	C. C.

Specifisches Gewicht 10,11.

Quecksilberbromid.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	757^{mm},30	
Höhe des Quecksilbers im Lufthermometer bei 758^{mm},7 B. und 15° T.	145^{mm},60	
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,611	
Inhalt des Rohrs	103,00	C. C.
Das Quecksilberbromid	0,6605	Grm.

Specifisches Gewicht 12,16.

Das Quecksilberbromid hatte sich vollständig in der Spitze des Rohrs verdichtet, und wurde durch directe Abwägung bestimmt.

Quecksilberiodid.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	760^{mm},70	
Höhe des Quecksilbers im Lufthermometer bei 762^{mm},2 B. und 15° T.	190^{mm},40	
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,818	
Das Rohr mit Quecksilberiodid wog bei 760^{mm},7 corr. B. und 7⅔° T.	53,084	Grm.

Das Rohr mit trockner Luft	52,4385	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	158,15	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,50	C. C.

Specifisches Gewicht 16,2.

Das Quecksilberiodid konnte, da es sich vollständig in der Spitze des Rohrs verdichtet hatte, auch durch directe Wägung bestimmt werden; es betrug 0,7535 Grm., wornach das specifische Gewicht 15,6 beträgt.

Schwefelquecksilber (Zinnober).

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	750^{mm},05	
Höhe des Quecksilbers im Luftthermometer bei 752^{mm},1 corr. B. und 18½° T.	331,^{mm},50	
In das Luftthermometer ging an Quecksilber hinein	1447,8	Grm.
In dem mit Luft gefüllten Theil desselben	801,7	Grm.
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 3,450	
Das Rohr mit Schwefelquecksilber wog bei 750^{mm},05 corr. B. und 12½° T.	61,550	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	61,4395	Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	179,4	Grm.
An Luft war zurückgeblieben	0,5	C. C.

Specifisches Gewicht 5,95.

Das Schwefelquecksilber, welches sich vollständig in der Spitze verdichtet hatte, betrug gewogen 0,2395 Grm., dieses gibt ein specifisches Gewicht von 5,506; da diese beiden Bestimmungen sehr von einander abweichend waren und überhaupt das specifische Gewicht ein ungewöhnliches Verhältniss der Atome gab, so wurde ein zweiter Versuch mit zwei Luftthermometern angestellt. Durch Abwägen des Rohrs wurde ein specifisches Gewicht von 5,99 gefunden, und durch Abwägen des Schwefelquecksilbers selbst ein specifisches Ge-

wicht von 5,68. Um die Zersetzung des Glases zu bestimmen, wurde das Wasser, womit das Rohr gefüllt worden, abgedampft, es hinterliefs 0,016 feste Bestandtheile, welche aus Kieselsäure, Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali bestanden, so dafs also etwas Schwefelquecksilber zersetzt worden war, wovon das Quecksilber vor dem Schwefelquecksilber verflüchtigt worden war; an Schwefelquecksilber wurde 0,2325 erhalten.

Selenichte Säure.

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	759^{mm},85
Höhe des Quecksilbers im Lufthermometer bei 761^{mm},55 corr. und 18½° T.	166^{mm},27
Die erhitzte Luft verhält sich also zur Luft von 0° wie	1 : 2,736
Das Rohr mit selenichter Säure wog bei 759^{mm},85 corr. B. und 18½° T.	60,991 Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	60,915 Grm.
Das Rohr mit Wasser von 12°	168,95 Grm.

Specifisches Gewicht 4,03.

Die selenichte Säure, welche sich vollständig in der Spitze condensirt hatte, wog 0,2055; darnach beträgt das specifische Gewicht 4,00. Bei diesen Versuchen wurde die zurückgebliebene Luft, um das Selen wiegen zu können, nicht bestimmt; bei der grofsen Menge der angewandten selenichten Säure betrug es auf jeden Fall nicht mehr als 0,5 C. C.

Antimonchlorür.

Corrig. Barometerhöhe beim Zuschmelzen	743^{mm},34
Corrigirte Temperatur des Metallbades	218°
Das Rohr mit Antimonchlorür wog bei 743^{mm},34 B. und 18° T.	57,720 Grm.
Das Rohr mit trockner Luft	56,858 Grm.

Das Rohr mit Wasser von 20° . . . 261,80 Grm.
An Luft war zurückgeblieben . . . 0,7 C. C.

Specifisches Gewicht 7,8.

Ich habe vergebens versucht das specifische Gewicht des Antimonchloridgases zu bestimmen; es zerlegt sich das Antimonchlorid, die Verbindung nämlich des Antimons mit dem Chlor, welche der Antimonsäure entspricht, beim Kochen in Antimon und Chlor, und mit dem gasförmigen Chlor geht Antimonchlorid über. Ich habe mir ein Antimonchlorid, indem ich das Chlor über Antimon leitete, verschafft, so dafs die gebildete Verbindung mit dem überschüssigen Chlorgase in eine Vorlage überging. Die erhaltene Flüssigkeit fängt schon bei 95° an zu kochen, bei 140° ging erst der erste Tropfen Flüssigkeit über, nachdem eine grofse Menge Chlorgas sich entwickelt hatte; die Destillation setzte ich fort, bis die Temperatur in der Retorte über 200° stieg, der Rückstand wurde beim Erkalten fest, und es gab, nachdem er mit Wasser und Ammoniak zerlegt worden war, das entstandene Antimonoxyd mit Weinstein Krystalle von Brechweinstein. Wurde das übergegangene Antimonchlorid wiederum destillirt, so fand eine starke Chlorentwickelung statt, Antimonchlorid ging über und Antimonchlorür blieb zurück; das übergegangene Antimonchlorür erhitzte ich darauf in einem Kolben mit langem Halse, so dafs was sich im Halse des Kolbens verdichtete wieder zurückfloss. Auf diese Weise wurde das Antimonchlorid, nachdem es eine Zeitlang im Kochen erhalten, vollständig in Antimonchlorür und Chlor zerlegt. Das Antimonchlorid bildet sich nicht, wenn Chlorschwefel zugleich gebildet wird, weil das gegenseitige Auflösungsvermögen des Chlorschwefels und Chlorantimons bei einer erhöhten Temperatur die schwache Verwandtschaft des Chlors zum Antimonchlorür aufhebt, es ist dieses der Grund, warum, wie H. Rose beobachtet hat, man kein Antimonchlorid erhält, wenn

man über Schwefelantimon Chlor streichen läfst. Obgleich das Antimonchlorid, welches von H. Rose zuerst beobachtet und untersucht worden ist, sich so leicht zersetzt, so scheint mir dieses doch kein Grund zu seyn, es als eine Auflösung von Chlor und Antimonchlorür anzusehen; da Verbindungen, welche so leicht zersetzt werden, häufig vorkommen; und unstreitig berechtigen uns die Eigenschaften des Antimonchlorids, auch den von Dumas und H. Rose untersuchten Chlorschwefel, welcher der unterschweflichten Säure entspricht, als eigenthümliche Verbindung von Chlor und Schwefel anzusehen.

Bemerkungen.

Alle Versuche, bei welchen das Gewicht der im Rohre zurückgebliebenen Substanz durch Abwägen des mit der Substanz und des mit Luft angefüllten Rohrs bestimmt wurde, gaben ein zu hohes specifisches Gewicht. An und für sich mufs schon das specifische Gewicht bei dieser Methode zu hoch ausfallen; wenn auch nur ein sehr langsames Steigern der Temperatur stattfindet, so ist doch nothwendigerweise die Temperatur des Bades um einige Grad höher als die der Substanz im Innern des Rohrs. Durch die Verflüchtigung der Substanz im Rohre wird durch die Wärme, welche dabei gebunden wird, diese Verschiedenheit so bedeutend, dafs ich häufig noch eine Entwickelung von Dämpfen bemerkt habe, während die Temperatur des Bades schon 10° über den Kochpunkt der Substanz gestiegen war. Bei festen lockeren Substanzen ist dieses besonders der Fall, ich habe bei der wasserfreien Schwefelsäure noch bei 90° von der festen Substanz im Rohre bemerkt, obgleich von der Zeit an, wo das Bad den Kochpunkt der Schwefelsäure zeigte, bis es 90° erreichte, über eine Viertelstunde verfloss. Wenn man zum Bade eine Flüssigkeit, welche bei einer bestimmten Temperatur kocht,

Digitized by Google

anwendet, so wird dieser Fehler fast aufgehoben, wenn man die Flüssigkeit lange bei dieser Temperatur erhält; beim Metall- oder Luftbade ist er jedoch nicht zu vermeiden, da man auf jeden Fall die Hitze so schnell steigern muſs, daſs sie in fünf Minuten um 2° zunimmt. Eine andere Ursache, warum das specifische Gewicht höher ausfällt, ist in der Ausnahme von dem Gesetz, wonach die Gase durch die Wärme ausgedehnt werden, zu suchen, welche bei den gasförmigen Substanzen nahe bei dem Punkte, bei welchem sie tropfflüssig werden, stattfindet. Durch diese Ursachen kann das specifische Gewicht unter den ungünstigsten Umständen, wenn man die gehörigen Vorsichtsmaſsregeln anwendet, bis auf 1½ Proc. unrichtig werden.

Die Hauptursache, wodurch das specifische Gewicht höher wird, ist die Zersetzung des Glases. Wenn man Schwefel oder Schwefelverbindungen anwendet, so wird jedes Mal das Glas zerlegt, Kieselsäure wird ausgeschieden, und Schwefelkalium und schwefelsaures Kali findet man in dem Wasser, welches man in das Rohr hineintreten läſst; bei Chlormetallen, welche bei einer erhöhten Temperatur kochen, wird Chlorkalium gebildet und Kieselsäure ausgeschieden. Unter den Versuchen, welche ich angeführt habe, fand beim Schwefelquecksilber diese Zersetzung am auffallendsten statt. Einige Substanzen habe ich aus diesem Grunde gar nicht untersuchen können, welches insbesondere bei verschiedenen Ammoniaksalzen der Fall war, z. B. beim Salmiak, welcher das Glas stark zersetzte; eine Bestimmung der Producte der Zersetzung, welche ich bei einigen Versuchen vorgenommen habe, hat bei der geringen Menge mir ein so wenig genügendes Resultat gegeben, daſs ich es für überflüssig erachtet habe, sie anzuführen.

Ich habe vergebens viele Versuche angestellt, das specifische Gewicht des Selengases zu bestimmen, die Tempe-

ratur, wobei das Selen kocht, ist etwas unter 700°; bei dieser Temperatur behält das Glas noch seine Form, sobald es aber zugeblasen wurde, so wurde es durch den Druck der Luft zusammengepreſst. Ich habe es offen gelassen und Wasserstoffgas hineintreten lassen, habe aber so wenig übereinstimmende Resultate erhalten, daſs ich sie bekannt zu machen nicht für geeignet halte. Ich war zuletzt aus Mangel an Material gezwungen, diese Versuche, bis ich mir eine gröſsere Quantität Selen verschaffen kann, aufzuschieben. Schwefelarsenik erfordert gleichfalls eine zu hohe Temperatur, es kocht über 700°.

Um das specifische Gewicht von Kalium und Zink zu bestimmen, nahm ich sehr dicke und enge Röhren; es war meine Absicht, sie unter angesäuertem Wasser zu öffnen, um aus dem entwickelten Wasserstoffgase die Quantität, welche darin zurückblieb, zu bestimmen; auch die Bestimmung dieser Versuche wurde durch die hohe Temperatur, wobei beide Metalle kochen, unmöglich gemacht. Durch Kalium und Natrium, welches letztere bei einer niedrigeren Temperatur als Kalium kocht, wird das Glas schon stark zersetzt, so daſs mit diesen Metallen keine Versuche angestellt werden konnten.

Man wird zwar, wie ich hoffe, aus der Beschreibung der Methode, welche ich angewandt habe, ersehen, daſs ich kein Mittel unbeachtet gelassen habe, um ein genaues Resultat zu erhalten; doch darf man die Bestimmung des specifischen Gewichts der angeführten Gasarten auf keine Weise mit der Bestimmung der beständigen Gasarten, was die Genauigkeit anbetrifft, vergleichen, da sowohl die Schwierigkeiten bei der Untersuchung als der Zweck bei derselben ganz verschieden war. Ja ich bin der Meinung, daſs es von groſser Wichtigkeit seyn würde, wenn es gelingen sollte, das spec. Gewicht des Selen-, Kalium- oder Cadmiumgases bis auf 10 Proc. richtig zu bestimmen.

(Poggend. Annalen Bd. XXIX. S. 493 ff.)

Digitized by Google

Zusammenstellung der Grössen des Apothekergewichts in verschiedenen Ländern.

In *Deutschland*, auch in England, den Niederlanden, Schweden, Spanien wird das Pfund Medicinalgewicht in 12 Unzen, die Unze in 8 Drachmen, die Drachme in 3 Scrupel und der Scrupel in 20 Gran getheilt, die Unze enthält also 480 Gran, und das Pfund 5760 Gran.

In *Frankreich* enthält das Pfund Apothekergewicht 16 Unzen, jede Unze 8 Drachmen, und jede Drachme 72 Grains.

In *Rom* theilt man das Pfund in 12 Unzen, die Unze in 24 Denari, den Denaro in 24 Grani.

In *Neapel* das Pfund in 12 Unzen, die Unze in 10 Drachmen, die Drachme in 3 Scrupel, den Scrupel in 20 Acini.

Die Gröfse eines Pfundes Medicinalgewicht selbst ist folgende:

1) in *Deutschland:*
   - α) in *Baiern* = 9/14 Pf. baier. Handelsgewicht = 360 Grammen.
   - β) in *Oesterreich* und *Mailand* = 3/4 Pf. Wiener Handelsgewicht = 429 Grammen.
   - γ) in *Preufsen* = 3/4 Pf. preufsisch. Handelsgewicht = 350,^{76348} Grammen.
   - δ) in *Sachsen* und den meisten übrigen Staaten Deutschlands = 1 Pfund Nürnberg. Medicin. Gewicht = 3/4 Pf. Cöln. Handelsgew. = 1,^{010877} Pf. preufsisch. Medic. Gew. = 357,^{56686} Grammen.
2) in *England* = 373,^{243} Grammen.
3) in *Frankreich* = 489,^{505} Grammen.
4) in *Neapel* = 320,^{76} Grammen.
5) in den *Niederlanden* = 375 Grammen.
6) in *Polen* = 358,^{51} Grammen.

7) in *Rom* = 339,^{13} Grammen.
8) in *Schweden* = 356,^{392} Grammen.
9) in *Spanien* = 230 Grammen.

1 *französisch. Grain* ist = 0,$^{872\,16}$ preufsisch. Gran.
1 *englisch. Grain* ist = 1,$^{0\,8847}$ preufsisch. Gran.
1 *Gran Nürnb. Medicingewicht* = 1,^{019} preufsisch. Gran.

(Hauslexicon Th. I. Heft 2. S. 190 — 191.)

Abdampfungen durch heisse Luft.

Herr Brame-Chevallier hat vor Kurzem der Pariser Akademie die Beschreibung eines neuen Abdampfapparates eingesandt, der zwar zunächst nur zu technischen Zwecken, nämlich zu Abdampfungen in Zuckerfabriken, Brennereien u. s. w., bestimmt ist, der aber doch, wegen des ihm zum Grunde liegenden Princips, auch von rein wissenschaftlichem Interesse ist. In diesem Apparate wird zunächst durch Dampf eine Pumpe getrieben, welche Cylinder in Bewegung setzt. Dadurch wird die Luft, welche in diesen Cylindern enthalten ist, in Behälter getrieben, wo sie durch Dampf bis zu einem zweckmäfsigen Grad erwärmt wird. Die heifse Luft tritt zwischen einem doppelten Boden, von denen der obere durchlöchert ist, in den Abdampfkessel, und streicht sehr fein zertheilt durch die abzudampfende Flüssigkeit. Die Kraft, mit welcher die heifse Luft durch die Flüssigkeit dringt, bewirkt eine beständige Verschiebung der Theilchen dieser, und veranlafst dadurch ein so beträchtliches Aufwallen, dafs die Abdampfung, selbst bei 45° R., mit einer erstaunlichen Schnelligkeit vor sich geht. Die Vortheile dieses Apparats sind nach seinem Erfinder folgende: 1) die Stoffe erleiden keine Veränderung durch die Wärme, und bei Anwendung auf Zucker-

raffinerie erhält man nur 6 bis 8 Procent Melasse; 2) das Abdampfen geschieht schneller, kostet weniger Brennmaterial und Arbeitslohn; 3) die Producte sind von besserer Beschaffenheit; 4) der an sich schon einfache Apparat kann, ohne weitere Kosten, für die Abdampfung zu Trocken-Oefen und -Kammern angewandt werden. *)

(L'Institut No. 29. p. 242.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Chemie.

ERSTER ABSCHNITT.

Die unmetallischen Elemente und deren Verbindungen.

Wasserstoff.

Wasser.

Mineralwasser.

Der Theresienbrunnen zu Kissingen.

Unweit der Saline Kissingen, auf einer Wiese bei Klosterhausen befindet sich ein Sauerbrunnen, dessen Wasser Kastner einer Analyse unterworfen hat. Dieser Brunnen, der Theresienbrunnen, hat ein sehr angenehmes kohlensaures

*) Diese Abtheilung wird, mit Berücksichtiguog der frühern Entdeckungen, im nächsten Jahresbericht mehr ausgeführt werden. D. R.

Wasser. Die Bestandtheile, ohne Krystallwasser, sind in 16 Unzen des Wassers:

	Gran.
Chlornatrium	18,40
Chlormagnium	2,75
Chlorcalcium	0,85
Bromnatrium, Brommagnium, Iodnatrium	0,07
schwefelsaures Natron	1,35
schwefelsaurer Kalk	0,75
phosphorsaures Natron	0,15
kohlensaures Natron	0,39
kohlensaures Kali	0,05
kohlensaurer Kalk	2,00
kohlensaure Bittererde	2,37
Kieselerde	0,5
Extractivstoff	Spuren
	29,75
Kohlensäure	25,35 Kubikzoll
atmospärische Luft	0,05 »

(Kastner's Arch. f. Chemie u. Meteorologie. VIII. 182.)

Das Klausner Stahlwasser in Steiermark.

Die Klausner Stahlquelle entspringt im Bezirk Gleichenberg im Grätzer Kreise, am Fuſse des Gleichenberges, eines Trachytfelsens. Die ganze Gegend ist vulkanisch, und zeigt Spuren ehemaliger Feuerausbrüche, und mehrerer Mineralquellen, unter welchen der Stadner Johannisbrunnen der Selterser Quelle sich nähert. Die Temperatur der Klausner Quelle fand v. Holger, bei 15,5° R. Luftwärme, 12° R.

In 1000 Theilen Wasser fand er folgende Bestandtheile:

freie Kohlensäure	1,941
kohlensaures Eisenoxydul . .	0,086
kohlensauren Kalk	0,060
kohlensaures Lithion	0,036
schwefelsauren Kalk	0,020
salzsaure Bittererde	0,012
Thonsilikat	0,011
Manganoxyd (?)	
	2,166

(v. Holger's Beschreib. d. Klausner Stahlwassers. Jahrb. f. Mineralog. von v. Leonhard u. Bronn. 1833. 631.)

Mineralwasser von Chaldette.

Ueber die Mineralwässer von Chaldette oder Chaudette hat Chevallier einige Notizen (im Journ. de Chim. med. X. 144.) mitgetheilt. Chaldette liegt im Departement de la Lozure. Die Temperatur der Mineralquelle ist 27° R. Ihr Wasserreichthum ist nicht bedeutend. An festen Bestandtheilen enthält es schwefelsaures, kohlensaures und salzsaures Natron, kohlensauren Kalk, kohlensaure Bittererde und eine bituminöse Substanz.

Einige Schritte von dieser Quelle ist eine kalte Mineralquelle, deren Temperatur Chevallier bei 18° R. der Atmosphäre 10° R. fand.

Die Mineralwässer von Cauteretz.

Cauteretz ist ein Dorf im Departement des Hautes-Pyrénées im Arrondissement Argeles. Es liegt 509 Toisen über dem Meere. Es finden sich hier 11 Mineralwässer. Orfila

hat (im Journ. de Chim. med. X. 65.) eine Abhandlung darüber mitgetheilt. Die ersten dieser Wässer sind: *Bruzaut*, *Rinumizat*, *les Espagnols*, *Pauze* und *Cäsar*; die andern: *la Raillère*, *le Petit Sct. Sauveur*, *le Mahourat*, *le Pré*, *la Source aux Oeufs*, und *le Bois*.

Die sämmtlichen Wässer von Cauteretz, so wie im Allgemeinen die Schwefelwässer der Pyrenäen, enthalten fast dieselben Bestandtheile, aber in verschiedenen Verhältnissen: Schwefelnatrium, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Kieselerde, Kalk, Bittererde und Glairin; sie entwickeln Stickgas. Man glaubte lange Zeit, dafs die Schwefelverbindung dieser Wässer ein mehr oder weniger geschwefeltes schwefelhaltiges Hydrosulfat sey, mit mehr oder weniger Schwefel gemengt, bis Angleda zeigte und was Orfila bestätigt fand, dafs keine Spur von freiem Schwefelwasserstoff in diesen Wässern sich findet, unmittelbar an der Quelle genommen, und dafs der Schwefel darin im Zustande von Schwefelnatrium sich befindet.

Apotheker Pailhasson zu Lourtes und Orfila untersuchten die Schwefelnatriummengen in den verschiedenen Wässern von Cauteretz, und fanden in 5,566 Liter des Wassers:

Aux Espagnols	3,326	Grm. Schwefelnatrium,
Cäsar fast eben so viel,		
Pauze . . .	2,661	Grm.
Raillère . .	1,996	»
Mahourat . .	1,289	»
Aux Oeufs .	1,079	»
Bois . . .	0,665	»
Pré	0,542	»
Petit Sauveur	Spuren.	

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher die Schwefelverbindung sich zersetzt. So wie man das Schwefelwasser aus der Quelle nimmt, zeigt es kaum einen Geruch nach

Schwefelwasserstoff und wirkt nicht auf Bleisalze, 20 — 50 Schritte davon entfernt, nimmt man einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff wahr, und Reaction auf Bleisalze. Das Wasser verliert also einen Theil der Schwefelverbindung, weil sich Schwefelwasserstoff entwickelt. In dem Maafse, wie die Einwirkung der Luft auf die zurückgebliebene Schwefelverbindung sich verlängert, wird sie in unterschweflichtsaures, schweflichtsaures und schwefelsaures Natron verwandelt.

Man kann behaupten, dafs ein Schwefelwasser, wenn es eine gewisse Zeit der Luft ausgesetzt war, weniger Schwefelnatrium enthält als ursprünglich, und endlich dieses ganz zersetzt wird, und es ist also von Wichtigkeit, dieses Wasser unmittelbar an der Quelle zu trinken, und beim Baden die Bäder möglichst zu bedecken.

Die Entwickelung des Stickgases aus diesen Quellen erklärt sich aus der Einwirkung der Luft; dieses Gas rührt gewifs von einer Zersetzung von atmosphärischer Luft her, womit das Wasser im Innern der Erde gemischt ist.

Die Meinung Angleda's, dafs kohlensaures Natron in den Wässern der Pyrenäen enthalten sey, wurde von Longchamp nicht angenommen, welcher das Natron im kaustischen Zustande annahm. Orfila stimmt indessen der Meinung Angleda's bei. Auch ist Orfila der Ansicht, dafs das Glairin in den Heilwirkungen dieser Wässer eine Rolle spiele, und insbesondere schreibt er demselben eine besänftigende Wirkung zu.

Die Mineralwässer von Chianciano.

Ueber die Mineralwässer von Chianciano hat Targioni Tozzelli eine Arbeit mitgetheilt. (Journ. de Chim. med.

IX. 732.) Die Bestandtheile der dortigen verschiedenen Quellen zeigt folgende Tafel.

Sct. Agnes Bad.

100 Kilogramme enthalten:

	Kubikzoll.
Kohlensäure	274,952
Atmosphärische Luft	63,239
Stickgas	15,275
	Gran.
Schwefelsauren Kalk	876,00
Schwefelsaure Magnesia	120,00
Schwefelsaures Natron	426,00
Schwefelsaure Alaunerde	60,00
Kohlensauren Kalk	476,00
Kohlensaure Bittererde	180,95
Chlormagnium	57,00
Chlornatrium	39,00
Kieselerde	93,00
Eisenoxyd	33,00
Bituminöse azotisirte Materie	12,00
Organische Substanz und Verlust	27,00
	2400,00

Das heilige Wasser.

100 Pfund enthalten:

	Kubikzoll.
Kohlensäure	407,90
Atmosphärische Luft	39,42
	Gran.
Schwefelsauren Kalk	868,00
Schwefelsaure Bittererde	164,50

Schwefelsaures Natron	245,58
Schwefelsaure Alaunerde . . .	93,58
Kohlensauren Kalk	1022,00
Kohlensaure Bittererde	182,00
Chlormagnium	38,50
Chlornatrium	17,50
Kieselerde	66,50
Eisenoxyd	
Bituminöse azotisirte Materie . .	14,00
Organische vegetabilische Materie	21,00
	2800,00

Cassuccini Bad.

100 Pfund enthalten:

	Kubikzoll.
Kohlensäure	110,23
Atmosphärische Luft	27,56
	Gran.
Schwefelsauren Kalk	648,23
Schwefelsaure Magnesia . . .	96,75
Schwefelsaures Natron	124,73
Schwefelsaure Alaunerde . . .	90,26
Kohlensauren Kalk	820,98
Kohlensaure Bittererde	275,55
Chlormagnium	59,13
Chlornatrium	21,50
Kieselerde	86,00
Eisenoxyd	10,75
Bituminöse azotisirte Materie . .	5,37
Vegetabilische Materie	10,75
	2150,00

Das Stahlwasser.

100 Pfund enthalten:

	Kubikzoll.
Kohlensäure	9,303
Atmosphärische Luft	9,202
	Gran.
Schwefelsauren Kalk	671,45
Schwefelsaure Magnesia	72,31
Schwefelsaures Natron	89,45
Schwefelsaure Alaunerde	34,51
Kohlensauren Kalk	805,74
Kohlensaure Magnesia	116,22
Chlormagnium	28,40
Chlornatrium	12,90
Kieselerde	56,82
Eisenoxyd	123,96 *)
Bituminöse azotisirte Materie	10,33
Vegetabilische Materie	10,33
Verlust	33,58
	2066,00

Das Puzzola- oder Sct. Albei Wasser.

100 Pfund enthalten:

	Kubikzoll.
Kohlensäure	670,47
Atmosphärische Luft	34,56
	Gran.
Schwefelsauren Kalk	435,56
Schwefelsaure Magnesia	43,12
Schwefelsaures Natron	52,67

*) Der Gehalt an Eisenoxyd, im Wasser doch als kohlensaures Oxydul enthalten, scheint jedenfalls zu grofs zu seyn.

D. R.

Schwefelsaure Thonerde . . .	19,20
Kohlensauren Kalk	368,00
Kohlensaure Magnesia	56,06
Chlormagnium	28,88
Chlornatrium	37,49
Kieselerde	24,43
Eisenoxyd	58,97
Bituminöse azotisirte Materie . .	14,37
Vegetabilische Materie	5.75
	814,50

Ueber den Schwefelwasserstoff in Mineralwässern.

Tünnermann machte vor einigen Jahren im VI. Bande von Kastner's Archiv bekannt, dafs der Schwefelwasserstoff in Mineralwässern und namentlich im Nendorfer Schwefelwasser nicht wie der künstlich bereitete Schwefelwasserstoff zusammengesetzt, sondern die Hälfte des Schwefels mehr enthalte und ein Anderthalb-Schwefelwasserstoff sey.

Torosowiectz in Lemberg hat hierauf das Schwefelwasserstoffgas in dem Schwefelwasser zu Lubien untersucht, wie Tünnermann, durch Zerlegung mittelst Iod u. s. w. (s. Buchner's Repert. XLVII. 382.), und schliefst aus den erhaltenen Resultaten, dafs der Schwefelwasserstoff in dem Lubiener Wasser ebenfalls Anderthalb-Schwefelwasserstoff sey. Die Existenz dieses Schwefelwasserstoffs dürfte wohl noch mehr Beweise erfordern. D. R.

Stickstoff.

Die atmosphärische Luft.

Die Zusammensetzung der Atmosphäre wird allgemein zu 79 Vol. Stickgas und 21 Vol. Sauerstoffgas angenommen. Aus dem Umstande, dafs diese Zahlen keinem einfachen Atomverhältnisse entsprechen und aus einigen andern Thatsachen hat man die Annahme abgeleitet, dafs dieselbe keine chemische Mischung, sondern ein Gemenge sey. Dagegen wurde öfters die Einwendung gemacht, dafs es in diesem Fall schwer sey, die überall herrschende gleiche Zusammensetzung einzusehen. Dalton stellte vor mehreren Jahren die Theorie auf, dafs in einem Gasgemenge jede Gasart eine eigene Atmosphäre bilde, die nur ihrem eigenen Druck ausgesetzt, und von der andern damit gemengten gleichsam unabhängig sey. Wäre diese Theorie richtig, so müfste in den verschiedenen Schichten eines solchen Gemenges das Verhältnifs der einzelnen Gasarten ein anderes, und nach oben zu die Menge des specifisch leichtern Gases verhältnifsmäfsig gröfser seyn. Diesemnach müfste das Verhältnifs des Sauerstoffs in den höheren Schichten geringer seyn, als an der Erdoberfläche. Dalton selbst berechnet, dafs er auf dem Montblanc nur 20 Procent seyn müfste. Die Unwahrscheinlichkeit dieser Theorie ist indefs mehrmals dargethan.

Brunner hat, in seinen interessanten Versuchen über Eudiometrie (Poggend. Annal. XXXX. 1.), diesen Gegenstand aufgenommen, und auf der Höhe des Faulhorns, 8000 Fufs über der Meeresfläche, eine grofse Reihe genauer eudiometrischer Versuche angestellt, aus denen sich herausstellt, dafs die Luft in dieser Höhe nach dem Mittel der Versuche 20,915 Volumen Sauerstoff in 100 Volumtheilen enthalte, was also

Digitized by

ziemlich genau das für die untern Luftschichten gefundene Verhältniſs ist. Man kann mithin annehmen, daſs die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft in den von Menschen zu erreichenden Höhen gleichartig ist.

Ueber eine Erscheinung bei Destillation der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure;

von

C. Wittstock.

Der Verf. beobachtete bei Salpetersäurebereitung, so wie auch bei Darstellung der Salzsäure, daſs, wenn die schmelzende Masse in der Retorte anfängt sich zu trüben, plötzlich sich sehr rasch Salpeter- oder Salzsäure entwickelt, und sich bei bedeutendem Aufwallen, wobei die Gefäſse leicht zerspringen, eine groſse Menge krystallisirten Salzes in der Retorte absetzt, und meint, daſs diesem am besten durch schwache Feuerung vorzubeugen sey.

(Poggend. Annal. XXXI. S. 31—32.)

Neue Bereitungsart der medicinischen Blausäure.

Richard Laming gibt folgende Vorschrift zur Bereitung einer haltbaren Blausäure von constantem Gehalt:

Weinsteinsäure	gr. L
Destillirten Wassers	ʒvj
Rectif. Weingeistes	ʒjjj
Cyankalium	gr. xxjj

Man löst die Weinsäure in einem 11—12 Drachmen haltenden Glas in dem Wasser und dem Weingeist, setzt zuletzt

Digitized by Google

das Cyankalium zu, stellt das wohlverschlossene Glas zum Absetzen des gebildeten Weinsteins zur Seite und gießt zuletzt die hellgewordene Flüssigkeit vom Niederschlag ab. Sie enthält 9 Gran reine Blausäure.

(The Lancet 1833. Aug.) *)

Chlor und Brom.

Neue Chlor- und Bromkohlenwasserstoffverbindungen;

von

Aug. Laurent.

Sie haben folgende Formeln:

1) $C^{10}H^4 + Cl^2$
2) $C^{10}H^3 + Cl$?
3) $C^{10}H^3 + Cl$
4) $C^{10}H^3 + Cl^5$
5) $C^{10}H^2 + Cl^2$
6) $C^{10}H^3 + Br$
7) $C^{10}H^3 + Cl + Br^2$

Man erhält No. 1, wenn man Chlor auf Naphthalin einwirken läßt; sie ist krystallinisch und läßt sich betrachten als eine Verbindung von unverändertem Naphthalin $2\,C^5H^3$ mit Chlor. Neben ihr erhält man eine ölige Verbindung, welche die Zusammensetzung No. 2 haben möchte, sie ließs sich bis jetzt noch nicht rein darstellen. No. 3 erhält man durch Destillation von No. 1, und ist ebenfalls fest und krystallinisch. Kali entzieht No. 1 gleichfalls 1 At. Chlorwasserstoffsäure, man erhält aber statt No. 3 eine Verbindung von andern Eigenschaften.

*) Vergl. hierüber Clark in Bd. I. S. 44. dieser Annalen. D. R.

No. 4 erhält man durch Behandlung von No. 1 mit Chlor in der Kälte. No. 5 bildet sich, wenn man Chlor in der Wärme auf No. 1 wirken läfst.

No. 6 erhält man, wenn man Brom auf Naphthalin einwirken läfst; es bildet sich hierbei kein Nebenproduct. No. 7 bildet sich, wenn man Brom auf das Chlorür No. 3 gieſst; es verbindet sich damit zu einer weifsen krystallinischen Masse, der ersten organischen Verbindung, welche Chlor und Brom zugleich enthält.

(Institut No. 37.)

Phosphor.

Bereitung der Phosphorsäure;

von

G. Leube.

Der Verf. schlägt vor, eine wohlfeile Phosphorsäure zugleich schnell, von 1,40 spec. Gew. oder 21° Beck, auf die Art zu bereiten, dafs man Phosphor in einem Porcellanschälchen unter einer Glasglocke, unter immer frischem Hinzuleiten von Luft verbrennt, und das rothe Phosphoroxyd durch Hinzusetzen einer kleinen Quantität Salpetersäure entfernt. Auf phosphorichte Säure prüfte er sie mit Quecksilberoxyd, und die etwa überschüssige Salpetersäure entfernte er durch Hinzusetzung gestofsener frischgeglühter Holzkohle, und prüfte nachher mit einem Quecksilberkügelchen. Aus 1 Unze Phosphor erhält man gewöhnlich 10 Unzen Phosphorsäure von 1,40 spec. Gewicht.

(Würtemb. Correspondenzb. 1834. S. 9—13.)

Schwefel.

Ueber Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels.

Bekanntlich wird der Schwefel bei fortgesetztem Erhitzen dickflüssig und zähe, und geht beim Erkalten wieder in den Zustand der Dünnflüssigkeit über, worin er eine Zeitlang verbleibt, bevor er erstarrt. Soll diese Erscheinung wirklich in Widerspruch mit dem Gesetz der Ausdehnung der Körper durch Wärme stehen, so muſs gezeigt werden, daſs das Dickflüssigwerden des Schwefels wirklich die Folge einer Zusammenziehung des flüssigen Schwefels bei erhöhter Temperatur ist.

Osann hat durch Versuche gefunden, daſs dieses nicht der Fall ist; denn wenn Schwefel in einer Glasröhre geschmolzen und dann einer zunehmenden Temperatur ausgesetzt wird, so dehnt er sich fortwährend aus und erreicht das Maximum seiner Ausdehnung beim Dickflüssigwerden.

Das specifische Gewicht des dickflüssigen Schwefels ist 1,751, das des dünnflüssigen dagegen 1,927, was wenig von dem des festen Schwefels abweicht, das zwischen 1,98 und 2,00 hält.

(Poggend. Annal. XXXI. 34.)

Schwefelsäure.

Professor Wackenroder macht darauf aufmerksam, daſs gegenwärtig eine englische Schwefelsäure im Handel stark verbreitet sey, welche mit Arsenik stark verunreinigt ist. Der Hauptsache nach ist das Arsenik als arsenige Säure darin enthalten, und nur zum kleinen Theil als Arseniksäure.

Digitized

Es reicht nicht aus, die verdünnte Schwefelsäure durch Zusatz einer kleinen Menge von Schwefelkalium und durch Abfiltriren von dem Niederschlage zu reinigen, sondern man mufs die mit Schwefelwasserstoff imprägnirte verdünnte Säure ein Paar Tage bedeckt stehen lassen, und dann den freien Schwefelwasserstoff an freier Luft entweichen lassen oder durch Kochen der Säure fortjagen, um sicher zu seyn, dafs auch die etwa vorhandene Arseniksäure zu Schwefelarsenik reducirt ist. Eine Schwärzung des schwefelsauren Bleioxydes durch den Schwefelwasserstoff findet hier nicht Statt, weil die freie Säure die Bildung von Schwefelblei aus dem schwefelsauren Bleioxyd gänzlich verhindert. Wird aber die freie Säure theilweise oder ganz neutralisirt, so wird das ausgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd sogleich durch Schwefelwasserstoff geschwärzt.

Eine durch Verdünnen mit Wasser und Schwefelwasserstoff gereinigte Schwefelsäure läfst sich zur Präcipitation und andern ähnlichen Zwecken vollkommen anwenden. Aber die arsenikhaltige Schwefelsäure ist nicht tauglich zur Darstellung der rectificirten Schwefelsäure, der reinen Salzsäure und überhaupt da, wo arsenige Säure Verunreinigung veranlassen kann, z. B. zur Darstellung der Phosphorsäure aus Knochen.

Bei Prüfung fand sich, dafs die aus dem Handel bezogene, aus solcher arsenikhaltiger Schwefelsäure bereitete rectificirte Schwefelsäure Arsenik enthalte. Auch die mit solchem Vitriolöl bereitete Salzsäure ist arsenikhaltig, indessen scheint die arsenikhaltige Schwefelsäure keine Verunreinigung der damit entwickelten Salpetersäure durch Arsenik zu veranlassen.

Zur Auflösung des Zinks kann die arsenikhaltige Schwefelsäure wohl gebraucht werden, da ein Ueberschufs von Zink das Arsenik gänzlich abscheidet, und entweder regulinisch fällt oder als Arsenikwasserstoff entwickelt. Bei Entwicke-

Digitized by Google

lung des Wasserstoffs mit Zink und diluirter Schwefelsäure zur Reduction der Metalle, namentlich des Arseniks, aus einem Gemenge von Auripigment und kohlensaurem Natron bei polizeilich gerichtlichen Untersuchungen, mufs man sich jedoch vor Täuschungen in Acht nehmen.

Zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs aus Einfach-Schwefeleisen läfst sich die arsenikhaltige Schwefelsäure wohl anwenden, da das Arsenik in Schwefelarsenik verwandelt zurückbleibt und das entweichende Schwefelwasserstoffgas keinen Arsenik mit sich fortführt, wenigstens bemerkt man nicht die mindeste Fällung vom Schwefelarsenik, wenn man das Gas in verdünnte reine Salzsäure, Salpetersäure, oder Schwefelsäure leitet.

(Buchn. Repert. XLVII. 337.)

Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak;

von

Heinrich Rose *).

In einer früheren Abhandlung **) erwähnte ich, dafs das Ammoniak im trocknen Zustande von vielen Substanzen aufgenommen wird, mit welchen es Verbindungen bildet, in denen des sich auf eine andere Weise verhält, wie in den wasserhaltigen Salzen, die es mit Sauerstoffsäuren bildet. Ich führte an, dafs es sich mit vielen wasserfreien Salzen, mit flüchtigen Chlormetallen und mit trocknen Sauerstoffsäuren verbände. Ich beschrieb an demsel-

*) Gelesen in der Akademie der Wissenschaftan zu Berlin den 15. Mai 1834.

**) Poggend. Annalen Bd. XX. S. 147.

ben Orte ausführlich die Verbindungen der ersten Art; an einem anderen Orte *) beschrieb ich mehrere Verbindungen flüchtiger Chlormetalle mit Ammoniak, indem ich dieselben zugleich mit den Verbindungen derselben Chlormetalle mit Phosphorwasserstoff verglich. Was die Verbindungen der wasserfreien Sauerstoffsäuren mit trocknem Ammoniak betrifft, von welchen ich mehrere dargestellt habe, so will ich von diesen jetzt nur die Verbindung des Ammoniaks mit wasserfreier Schwefelsäure beschreiben.

Das schwefelsaure Ammoniak zeigt zwei isomerische Modificationen, die eben so auffallend, vielleicht noch auffallender sind, als die, welche bei der Phosphorsäure stattfinden. Bekanntlich kennt man nur die Verbindung der Schwefelsäure mit Ammoniak, welche zugleich Wasser enthält, wie denn überhaupt alle Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Ammoniak nur im wasserhaltigen Zustande bekannt sind.

Es verbindet sich indessen auch die wasserfreie Schwefelsäure mit trocknem Ammoniak; und wenn diese Verbindung auch bei flüchtiger Untersuchung sehr viele Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak hat, so unterscheidet sie sich doch in vieler Hinsicht wesentlich von ihm.

Man bereitet das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak sehr leicht auf die Weise, dafs man in ein Gefäfs, welches feste wasserfreie Schwefelsäure enthält, das Gas des trocknen Ammoniaks leitet. Will man indessen ein Product haben, das immer gleich zusammengesetzt ist, so hat man bei der Bereitung desselben mehrere Vorsichtsmafsregeln zu beobachten. Zuerst leitet man die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in ein Gefäfs mit weiter Mündung, das äufserlich durch Schnee oder Eis erkältet ist, auf die Weise, dafs sich dieselben an

*) Poggend. Annalen Bd. XXIV. S. 109.

die kalten Wände desselben gleichförmig absetzen, und keinen dicken Ueberzug bilden; was man durch Umdrehung des Glases bewirken kann, oder auch dadurch, dafs man von aufsen das Glas gleichförmig mit Schnee umgibt. Man mufs durchaus zu verhüten suchen, dafs die Säure sich an einer Stelle in zu grofser Menge anhäuft. Unmittelbar darauf leitet man in das Gefäfs sehr langsam die Dämpfe von Ammoniak, die durch Kalihydrat sorgfältig getrocknet worden sind, nachdem man das Gefäfs mit einer Frostmischung umgeben hat. Der dünne Ueberzug der wasserfreien Säure verbindet sich sogleich unter Entwickeluug von Wärme, die sehr bedeutend ist, wenn das Gas rasch hinzugeleitet wird und man das Gefäfs nicht stark erkältet, zu wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak; aber dies umhüllt an den Stellen, wo die Säure gröfsere Massen bildet, dieselben so, dafs das Ammoniak nicht in das Innere derselben dringen kann. Man bewirkt auch selbst dann keine vollständig neutrale Verbindung, wenn man die Oberfläche der Säure durch Umrühren zu erneuern sucht; es bildet sich dann ein wasserfreies saures schwefelsaures Ammoniak, das aus harten glasähnlichen Stücken besteht, und dem weifsen arabischen Gummi ähnlich ist. Ist dies mit einer Rinde von neutralem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak bekleidet, so kann es länger als ein Jahr in einer Flasche, die mit Ammoniakgas gefüllt ist, aufbewahrt werden, ohne dafs es seine freie Säure verliert. Man mufs es so schnell wie möglich in einem Chalcedon-Mörser zu einem feinen Pulver reiben, zu diesem trocknes Ammoniakgas leiten, und es von Zeit zu Zeit gut umschütteln. Wenn man sich indessen nicht sehr beim Zerreiben beeilt, so zieht das Pulver sehr leicht Feuchtigkeit an, und hat man es nicht fein genug zerrieben, so enthält es, ungeachtet der nachherigen Behandlung mit Ammoniakgas, noch wasserfreies saures schwefelsaures Ammoniak.

Digitized by Google

Man thut daher am besten, das lockere leichte Pulver des neutralen wasserfreien Salzes, das sich durch einen dünnen Ueberzug von Säure bildet, in ein besonderes Glas zu bringen und es zu sondern von allen harten Stücken, die saures Salz enthalten, und die sich nur mit Schwierigkeiten aus dem Gefäfs, in welchem sie sich gebildet haben, herausbringen lassen, da sie sehr fest an den Wänden desselben sitzen.

Das neutrale wasserfreie schwefelsaure Ammoniak bildet ein weifses lockeres Pulver. Beim Zutritt der atmosphärischen Luft erleidet es, wenn es frei von saurem Salze ist, keine Veränderung; es zieht aus ihr nicht Feuchtigkeit an und zersetzt sich nicht; enthält es aber saures Salz, so wird es nach längerer Zeit etwas feucht, und ist die Menge desselben bedeutend, so zerfliefst es endlich. Es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser auf; die Auflösung reagirt neutral oder sehr schwach alkalisch, was aber nur davon herrührt, dafs ich es immer in Gläsern aufzubewahren pflegte, die mit Ammoniakgas gefüllt waren. Wenn es etwas des sauren Salzes enthält, reagirt die Auflösung schwach sauer. Ist die Menge desselben beträchtlich, so bemerkt man ein leises Zischen, wenn man es mit Wasser übergiefst. — Der Geschmack der Auflösung von der neutralen Verbindung ist bitter, gerade so wie der des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ist wie das wasserhaltige in Alkohol unlöslich. Es wird auch, längere Zeit mit ihm in Berührung gelassen, durch den Alkohol nicht verändert. Wird es mit Alkohol der Destillation unterworfen, so enthält der abdestillirte Alkohol etwas Ammoniak.

Die Auflösung des neutralen Salzes in Wasser entwickelt Ammoniak, auch schon in der Kälte, wenn man eine Auflösung von Kali oder Kalkhydrat hinzufügt. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali entwickelt aus ihr in der Kälte

einen Ammoniakgeruch, wie aus gewöhnlichem wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak. Wird hingegen das trockne Salz mit trockner kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde gerieben, so entwickelt es nicht, wie das wasserhaltige Salz, einen schwachen Ammoniakgeruch; dieser zeigt sich erst nach Befeuchtung des Gemenges mit Wasser.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird aus dem Salze kein Geruch nach schweflichter Säure entwickelt Mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure mäfsig erwärmt, löst es sich darin auf, jedoch schwierig; durch's Erkalten scheidet es sich wieder daraus ab. Es unterscheidet sich in dieser Hinsicht vom wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak, das sich weit leichter in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen auflöst, und sich durch's Erkalten nicht aus der Auflösung abscheidet.

Wird das Salz erhitzt, so erleidet es ähnliche Zersetzungen, wie das gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak. Es schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt und aus saurem schwefelsauren Ammoniak besteht, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt worden ist. Es befindet sich aufserdem in der Retorte viel gasförmige schweflichte Säure. Im Halse der Retorte bildet sich ein Sublimat, welches aus schwefligtsaurem und schwefelsaurem Ammoniak besteht, und in der Vorlage findet sich, aufser freiem gasförmigen Ammoniak, schwefligtsaures Ammoniak ohne Spuren von Schwefelsäure.

Das gewöhnliche krystallisirte schwefelsaure Ammoniak entwickelt beim Erhitzen Wasser; sonst aber zeigen sich dieselben Erscheinungen wie beim Erhitzen des wasserfreien Salzes.

Wird das wasserfreie Salz in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, so sind die Erscheinungen fast dieselben. Die Vorlage enthält aufser freiem Ammoniak schwefligtsaures

Digitized by Google

Ammoniak; im Halse des Apparates hatte sich ein geringes gelbliches Sublimat von wasserfreiem schweflichtsaurem Ammoniak gebildet, und im Apparat blieb saures schwefelsaures und schweflichtsaures Ammoniak zurück.

Das gewöhnliche wasserhaltige schwefelsaure Ammoniak gibt, unter gleichen Umständen erhitzt, kein gelbliches Sublimat; sonst aber zeigt es ähnliche Erscheinungen.

Wird das wasserfreie Salz in einem Apparate in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas erhitzt, so sublimirt sich nur schweflichtsaures Ammoniak in der Vorlage und im Halse, und auch im Apparate selbst blieb fast nur schweflichtsaures, mit wenigem schwefelsauren Ammoniak gemengt, zurück. Dasselbe findet auch bei dem krystallisirten wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak statt.

0,629 Grm. von ziemlich reinem wasserfreien Salze wurden in wenig Wasser aufgelöst und mit 4,828 Grm. reinem frisch geglühten Bleioxyd gemengt. Es entwickelte sich ein Ammoniakgeruch. Es wurde darauf Salpetersäure hinzugefügt, alles bis zur Trocknifs verdunstet und die trockne Masse geglüht. Sie wog 5,273 Grm. Hiernach enthält das Salz 70,75 Proc. Schwefelsäure.

1,333 Grm. des Salzes wurden in Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit freier Salpetersäure und mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zersetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. Es wurde alles bis zur Trockne abgedampft und die trockne Masse geglüht. Mit Wasser behandelt, hinterliefs sie 2,699 Grm. schwefelsaurer Baryterde, die 69,59 Proc. Schwefelsäure im Salze entsprechen.

1,280 Grm. des Salzes, das minder rein war und dessen Auflösung Lackmuspapier röthete, wurden mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali und etwas Wasser gemengt. Es entwickelte sich schon in der Kälte ein Ammoniakgeruch. Das Ganze wurde vorsichtig zur Trocknifs abgedampft und die

Digitized by Google

trockne Masse geschmolzen. Sie wurde in Wasser aufgelöst, die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und durch Chlorbaryumauflösung gefällt. Ich erhielt 2,730 Grm. schwefelsaure Baryterde. Das entspricht 73,30 Proc. Schwefelsäure im wasserfreien Salze, woraus hervorgeht, dafs in der angewandten Menge saures schwefelsaures Ammoniak enthalten war, dessen Einmengung im neutralen Salze ganz zu vermeiden mit sehr vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, wie dies schon oben bemerkt wurde.

1,443 Grm. des wasserfreien Salzes, das ebenfalls freie Säure enthielt, wurden mit kohlensaurem Kali, ohne Zusatz von salpetersaurem Kali, gemengt, die Mengung mit Wasser übergossen, das Ganze bis zur Trocknifs abgedampft, und so stark geglüht, dafs die Masse schmolz. Nachdem sie auf dieselbe Weise wie die vorher erwähnte behandelt worden war, gab sie 3,100 Grm. schwefelsaurer Baryterde, was 73,84 Procent Schwefelsäure im Salze anzeigt.

0,531 Grm. vom reinen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak wurden mit einer grofsen Menge Kupferoxyd gemengt, und das Gemenge in einem Apparate, wie man ihn zur Analyse der organischen Substanzen vermittelst Kupferoxyd zu gebrauchen pflegt, behandelt. Die Röhre mit Chlorcalcium, welche zur Absorbtion des erzeugten Wassers angebracht wurde, hatte sich um 0,247 Grm. vermehrt, und es wurden 101 Cubikcentimeter Stickstoffgas (bei 0° Temp. und 760 Millimeter Barometerstand berechnet) erhalten. Das erhaltene Wasser entspricht 5,17 Procent Wasserstoff und der erhaltene Stickstoff 24,12 Procent. Beide stehen in einem ähnlichen Verhältnifs wie im Ammoniak.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das Salz in der That die Bestandtheile der Schwefelsäure und des Ammoniaks in dem Verhältnifs enthält, wie diese der Rechnung

nach in einer neutralen wasserfreien Verbindung von Schwefelsäure und Ammoniak sich finden. Die Menge der Schwefelsäure betrug nach der Analyse des reinen Salzes 70,75 Procent und die des Ammoniaks 29,29 Procent. Die Zusammensetzung einer berechneten neutralen wasserfreien Verbindung von Schwefelsäure und Ammoniak im Hundert aber ist:

70,03 Schwefelsäure
29,97 Ammoniak
100,00

Da bei der Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem getrockneten Ammoniak kein Stoff entweicht, so liefs sich diese Zusammensetzung mit Sicherheit vermuthen.

Obgleich das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak hinsichtlich der Auflöslichkeit in Wasser, des Verhaltens gegen Alkohol, gegen starke Basen, und bei erhöhter Temperatur dem wasserhaltigen sehr ähnlich ist, so unterscheidet es sich doch in anderer Hinsicht so sehr von ihm, dafs es nicht einmal wie dieses zu den Salzen gerechnet werden kann, sondern einen Körper ganz eigenthümlicher Art ausmacht.

Wird die Auflösung der wasserfreien Verbindung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes vermischt, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wie durch die Auflösung des wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks; der Niederschlag läfst sich indessen sehr schwer filtriren, und vermehrt sich sichtlich durch längeres Stehen, besonders in der Wärme. Aber selbst nach längerer Zeit und durch längeres Erwärmen konnte lange nicht die ganze Menge der Schwefelsäure auf diese Weise als schwefelsaure Baryterde abgeschieden werden, wie die folgenden Versuche zeigten.

1,062 Grm. sehr reinen Salzes, deren Auflösung das Lackmuspapier gar nicht röthete, gaben mit einer Auflösung von Chlorbaryum, mit welcher sie, nach einem Zusatze von etwas freier Chlorwasserstoffsäure, lange erwärmt und gekocht wur-

den, 1,262 Grm. schwefelsaurer Baryterde, die nur 40.85 Procent Schwefelsäure in der Verbindung entsprechen.

1,070 Grm. von derselben Menge des Salzes wurden in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure versetzt und mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Das Ganze wurde ebenfalls längere Zeit erwärmt und gekocht. Ich erhielt 1,299 Grm. schwefelsaurer Baryterde, entsprechend 41,73 Procent Schwefelsäure im Salze.

1,057 Grm. des Salzes wurden in kaltem Wasser aufgelöst, und kalt mit einer Auflösung von Chlorbaryum und etwas freier Chlorwasserstoffsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde konnte nicht sogleich filtrirt werden, weil die abfiltrirte Flüssigkeit sich unmittelbar nach dem Filtriren durch neu erzeugte schwefelsaure Baryterde trübte. Ich liefs sie 18 bis 20 Stunden stehen und filtrirte sie dann. Die schwefelsaure Baryterde wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie wog 0,797 Grm., die nur 25,92 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung entsprechen. Die abfiltrirte Flüssigkeit, die im Anfange ganz klar war, fing nach 2 Stunden an sich zu trüben. Ich setzte sie mit dem Aussüfsungswasser an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, wo die Temperatur nur bis zu ungefähr 30 bis 40° stieg, und liefs die Flüssigkeit vollkommen eintrocknen, was nach 61 Tagen geschehen war. Die eingetrocknete Masse mit Wasser übergossen, hinterliefs 0,859 Grm. schwefelsaurer Baryterde ungelöst; diese entsprechen 27,93 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung. — Die abgesonderte Flüssigkeit wurde zur Trocknifs abgedampft, und die trockne Masse einer solchen Hitze ausgesetzt, dafs sie schmolz. Sie wurde mit Wasser und einem kleinen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf 0,450 Grm. schwefelsaurer Baryterde ungelöst zurückblieben, die 14,63 Proc. Schwefelsäure entsprechen. — Auf diese Weise

Digitized by Google

gelang es mir endlich, fast die ganze Menge der Schwefelsäure in der Verbindung, 68,47 Proc. zu erhalten.

Man erhält nur dann die ganze Menge der Schwefelsäure mit Baryterde verbunden, wenn bei der Zersetzung vollständig das gebildete ammoniakalische Salz verjagt worden ist, was durch ein vollkommenes Glühen der zersetzten Masse bewirkt wird. Glüht man die Masse nur schwach, so ist die Zersetzung nur unvollständig. — Ich trug 0,861 Grm. der Verbindung in eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali, dampfte das Ganze in einem grofsen Platingefäfs bis zur Trocknifs ab, und erhitzte die trockne Masse, so dafs nur ein kleiner Theil des Bodens des Gefäfses sehr schwach roth glühte. Sie wurde darauf in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Ich erhielt 1,288 Grm. schwefelsaurer Baryterde, was 51,42 Proc. Schwefelsäure entspricht. Die abfiltrirte klare Flüssigkeit trübte sich durch's Einkochen. Sie wurde zur Trocknifs abgedampft und geschmolzen. Nach dem Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, mit einem kleinen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, blieben noch 0,388 Grm. schwefelsaurer Baryterde ungelöst zurück, die 15,49 Proc. Schwefelsäure entsprechen, so dafs im Ganzen 67 Procent davon erhalten wurden.

Man sieht aus diesen Versuchen, dafs die ganze Menge der Schwefelsäure im wasserfreien schwefelsauren Ammoniak nur dann erhalten werden kann, wenn die Zusammensetzung der Verbindung ganz zerstört worden ist; dafs also in der Auflösung des Salzes im Wasser die Säure in einem Zustande enthalten ist, der isomerisch genannt werden kann mit dem Zustande der Schwefelsäure in der Auflösung des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks im Wasser.

Noch weit auffallender, als gegen die Auflösung der Baryterdesalze verhält sich die Auflösung des wasserfreien schwe-

Digitized by Google

felsauren Ammoniaks gegen die Auflösung der Salze der Strontianerde und der Kalkerde.

Wird die concentrirte Auflösung des wasserfreien Salzes mit einer concentrirten Auflösung von Chlorstrontium vermischt, so *erfolgt kein Niederschlag*, die Auflösung bleibt vollkommen klar. Zur Vergleichung wurde eine eben so grofse Menge des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks, in welchem die Menge der Schwefelsäure geringer ist, in einer eben so grofsen Menge von Wasser aufgelöst, wie dies beim wasserfreien Salze geschehen war, und mit einer gleichen Menge derselben Chlorstrontiumauflösung versetzt; es bildete sich sogleich in diesem Falle ein starker Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde. — Die Auflösung des wasserfreien Salzes blieb nach dem Zusatze von Chlorstrontium acht Tage hindurch klar; nach dieser Zeit bildete sich ein äufserst geringer, beinahe unwägbarer Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde. Sie wurde nun erhitzt, wodurch sie sogleich anfing sich zu trüben. Als sie darauf bis zur Trocknifs abgedunstet, und die trockne Masse so stark erhitzt worden war, bis alles Chlorwasserstoff-Ammoniak sich verflüchtigt hatte, blieb nach der Auflösung in wenigem Wasser, zu welchem etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden war, schwefelsaure Strontianerde zurück, die mit Weingeist ausgesüfst wurde, und deren Menge der Menge Schwefelsäure entsprach, welche der Berechnung nach im angewandten Salze vorhanden war.

Die Auflösung von Chlorstrontium kann also sehr gut dazu dienen, in der Auflösung das wasserfreie von dem gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak zu unterscheiden.

Die Auflösung des wasserfreien Salzes kann vor der Zumischung des Strontianerdesalzes gekocht werden, ohne dafs eine Fällung erfolgt, wenn man sie vor dem Zusatz letzterer

hat erhalten lassen. — Ich habe ferner die Auflösung der wasserfreien Verbindung viele Tage hindurch aufbewahrt, ohne dafs sie die Eigenschaft verlor, in der Kälte die Auflösung des Strontianerdesalzes zu fällen. Enthält aber die wasserfreie Verbindung freie Schwefelsäure, so wird durch die Auflösung derselben sogleich in der Kälte eine Fällung von schwefelsaurer Strontianerde durch ein Strontianerdesalz hervorgebracht.

Auf ähnliche Weise verhielt sich eine Auflösung von Chlorcalcium gegen eine Auflösung des wasserfreien Salzes. Während eine gewogene Menge des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks, in einer gemessenen Menge Wassers aufgelöst, durch eine gemessene Menge einer Chlorcalciumauflösung sogleich getrübt wurde, blieb die Auflösung einer eben so grofsen Menge des wasserfreien Salzes in eben so vielem Wasser, und mit derselben Menge von Chlorcalciumauflösung versetzt, vollkommen klar, und setzte auch innerhalb acht Tagen nicht die geringste Spur von schwefelsaurer Kalkerde ab. Nach dieser Zeit wurde sie erhitzt, wodurch sie sich trübte. Sie wurde zur Trocknifs abgedampft, und nachdem alles Chlorwasserstoff-Ammoniak von der trocknen Masse verjagt worden war, erhielt ich durch Behandlung derselben mit etwas Chlorwasserstoffsäure und einer hinreichenden Menge Weingeist eine Quantität schwefelsaurer Kalkerde, in welcher eben so viel Schwefelsäure enthalten war, wie der Berechnung nach im angewandten wasserfreien Salze.

Ich löste die wasserfreie Verbindung in möglichst wenig Wasser auf, und fügte zu der Auflösung eine gesättigte Auflösung von Chlorcalcium, wodurch keine Fällung entstand. Nach einem Zusatze von starkem Alkohol entstand sogleich ein Niederschlag, der aber nur aus der unzersetzten wasserfreien Verbindung bestand, die unlöslich in Alkohol ist. Ich liefs das Ganze mehrere Wochen hindurch stehen; nach dem

Abgiefsen der alkoholischen Flüssigkeit löste sich der Niederschlag vollkommen in wenig Wasser auf.

Enthält die wasserfreie Verbindung freie Schwefelsäure, so wird durch die concentrirte Auflösung derselben in einer concentrirten Chlorcalciumauflösung ein Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt.

Es wurde die Auflösung von 1,139 Grm. des wasserfreien Salzes mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, zu welcher noch freie Essigsäure hinzugefügt worden war. Obgleich die Auflösungen concentrirt waren, so blieben sie doch in den ersten Augenblicken vollkommen klar, und es fing ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd erst nach einiger Zeit sich zu bilden an. Nach 2 bis 3 Stunden filtrirt, wog er 0,829 Grm.; was nur 19,24 Proc. Schwefelsäure im angewandten schwefelsauren Salze entspricht. Aber die abfiltrirte Flüssigkeit fuhr fort sich in der Kälte noch zu trüben, und der Niederschlag vermehrte sich, als sie erwärmt wurde.

Aber es ist nicht blos die Schwefelsäure in der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks, welche sich durch die gewöhnlichen Reagentien auf die gewöhnliche Weise nicht abscheiden läfst, sondern auch das Ammoniak in der Verbindung kann eben so wenig auf die Weise bestimmt werden, wie man es gewöhnlich mit Genauigkeit zu bestimmen pflegt.

1,905 Grm. der Verbindung wurden in möglichst wenigem Wasser aufgelöst; zu der Auflösung wurde eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid im Ueberschufs gesetzt, und das Ganze mit starkem Alkohol verdünnt, zu welchem etwas Aether gesetzt worden war. Es schlug sich das Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak nieder, das filtrirt, und mit starkem Spiritus, der etwas Aether enthielt, ausgesüfst wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Trocknen

Digitized by

vorsichtig geglüht. Er hinterliefs 1,610 Grm. Platin, welche aber nur 14,70 Proc. Ammoniak in der angewandten Verbindung entsprechen, also ungefähr nur der Hälfte von dem Ammoniak, das die Verbindung wirklich enthält. — Die vom Doppelsalze abgedampfte Flüssigkeit wurde vorsichtig so weit abgedampft, bis der Spiritus sich verflüchtigt hatte und Schwefelsäure anfing zu verdampfen. Der Rückstand wurde mit Kalihydrat vermischt, wodurch schon in der Kälte ein starker Ammoniakgeruch sich entwickelte, während Platinschwarz sich niederschlug.

Der Versuch wurde noch einmal mit einer Quantität der Verbindung von 1,084 Grm. wiederholt. Ich erhielt diesmal 1,076 Grm. Platin, was 17,26 Procent Ammoniak in der Verbindung entspricht.

In der wasserfreien Verbindung der Schwefelsäure mit dem Ammoniak sind also beide Bestandtheile in einem Zustande, der isomerisch ist mit dem, in welchem sich diese Bestandtheile in anderen Substanzen und im wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak befinden. Werden beide Bestandtheile von einander getrennt, so treten sie in den Zustand über, in welchem sie durch die gewöhnlichen Reagentien quantitativ bestimmt werden können. Es glückt daher nicht, die Schwefelsäure aus dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak in ihrer isomerischen Modification auf andere Basen überzutragen. So wie sie vom Ammoniak getrennt wird, unterscheidet sie sich von der gewöhnlichen Schwefelsäure nicht. — Ich digerirte in der Kälte Kalkhydrat mit einer Auflösung von wasserfreiem schwefelsauren Ammoniak so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak roch; aber die Schwefelsäure von dem Theil des Salzes, der zersetzt wurde, bildete mit der Kalkerde gewöhnliche schwefelsaure Kalkerde.

Ich leitete ferner die Dämpfe der wasserfreien Schwefel-

Digitized by Google

säure auf fein zerriebenes Bleioxyd und fein zerriebene Kalkerde, aber ich konnte es nicht dahin bringen, dafs diese Basen sich mit der Säure verbanden. Die Dämpfe derselben setzten sich nur an die Stellen des Gefäfses an, wo dieses durch eine Frostmischung am kältesten erhalten wurde, und geschah dies nur da, wo die Basis lag, so legte sich die Säure auf diese, ohne sich mit ihr zu verbinden.

Dafs die Schwefelsäure nur in ihrer wasserfreien Verbindung mit Ammoniak eigenthümliche Eigenschaften zeigt, und ohne mit Ammoniak zu einem neutralen Salze verbunden zu seyn, sie nicht zeigt, geht schon aus den oben angeführten Versuchen hervor, nach welchen die Auflösung der wasserfreien Verbindung, welche freie Säure enthält, die Auflösungen der Strontianerde- und Kalkerdesalze fällt.

Die Trennung der Schwefelsäure von Ammoniak im wasserfreien Salze geschieht nicht blos theilweise in der Kälte durch starke Basen im reinen Zustande, sondern selbst auch durch Auflösungen von Salzen der Basen, die eine grofse Verwandtschaft zur Schwefelsäure haben. Es geht aus den früher angeführten Versuchen hervor, dafs kohlensaures Kali in der Kälte zwar schon Ammoniak aus der Auflösung des wasserfreien Salzes entwickelt, aber die ganze Menge der Schwefelsäure im Salze verbindet sich dann erst mit dem Kali zu gewöhnlichem schwefelsauren Kali, wenn das Ammoniak vollständig von der Säure getrennt worden ist; und aus einem der früher erwähnten Versuche ging hervor, dafs ein Ueberschufs des kohlensauren Kali's mit dem wasserfreien Ammoniaksalze bis zum anfangenden Glühen erhitzt werden kann, und dafs demnach nicht die ganze Menge des letzteren vollständig zersetzt wird.

Wird die Auflösung des wasserfreien Salzes mit einer Auflösung von Chlorbaryum in der Kälte vermischt, so ist die Verwandtschaft der Baryterde zur Schwefelsäure so grofs, dafs

Digitized by Google

sie dieselbe aus ihrer isomerischen Modification in den gewöhnlichen Zustand zurückführt und sich mit ihr zu schwefelsaurer Baryterde verbindet. Aber diese Umwandlung dauert sehr lange; sie wird zwar durch Erhitzung beschleunigt; es geht aber aus einem oben angeführten Versuche hervor, dafs selbst die Zersetzung einer kleinen Menge der Verbindung nach einer Erwärmung von einigen Monaten nicht vollendet ist, und dafs eine Glühhitze, oder eine Hitze, bei welcher sich zugleich alles Ammoniak mit der Säure des Baryterdesalzes verbindet und sich verflüchtigt, dazu gehört, um sie vollständig zu machen.

Schwächer als die Verwandtschaft der Schwefelsäure zur Baryterde ist die zu der Strontianerde und zu der Kalkerde; daher zersetzen die Auflösungen der Salze dieser Erden die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks nicht oder fast nicht in der Kälte, und es gehört eine Erwärmung dazu, um das hervorzubringen, was die Auflösung des Baryterdesalzes schon in der Kälte bewirkt.

Es ist ferner die Neigung des Ammoniaks, um das Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Ammoniak zu bilden, welche bewirkt, dafs in der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks durch Platinchlorid dieses Doppelsalz erzeugt wird; aber eben so wenig wie durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die ganze Menge der Schwefelsäure, so kann auch durch Platinchlorid nicht die ganze Menge des Ammoniaks abgeschieden werden.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak scheint auf keine andere Weise, als auf die oben beschriebene erzeugt werden zu können. Es entsteht nicht, wenn die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure in starke Ammoniakflüssigkeit geleitet werden; es bildet sich in diesem Falle nur schwefelsaures Ammoniak, aus dessen Auflösung in der Kälte durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure völlig gefällt wird.

Digitized by Google

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak läfst sich in seiner Auflösung im Wasser nicht nur lange unverändert aufbewahren, sondern man kann es auch aus derselben krystallisiren lassen, ohne dafs die Krystalle einen Wassergehalt annehmen. Es ist natürlich, dafs die Krystalle eine andere Form haben müssen, als die des gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniaks; aber bei denen, die ich dargestellt habe, habe ich keine deutliche Krystallform bestimmen können. Sie bildeten Nadeln und Blättchen, die sich indessen sehr von Krystallen des wasserhaltigen Salzes unterschieden, das in kleinen Mengen in Wasser aufgelöst, beim freiwilligen Abdunsten, zum Theil recht deutliche Krystalle bildet, zum Theil bekanntlich sehr efflorescirt, was bei der Auflösung des wasserfreien Salzes nicht der Fall ist. Ich habe übrigens mehrmals die Auflösung des wasserfreien Salzes, sowohl unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, als auch durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme krystallisiren lassen, ohne so bestimmbare Krystalle zu erhalten, wie man aus weit kleineren Mengen vom gewöhnlichen wasserhaltigen Salze erhält. Die Auflösung der krystallinischen wasserfreien Verbindung bringt übrigens keine Fällung in der Kälte mit einer Chlorstrontium-Auflösung hervor, und durch die Analyse einer hinreichenden Menge derselben erhielt ich die Menge der Schwefelsäure, die im wasserfreien Salze enthalten ist.

Ich habe bisher die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks als eine isomerische Modification von der des gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks angesehen; man kann indessen die wasserfreie Verbindung als einen Körper eigenthümlicher Art betrachten, der in einer ähnlichen Beziehung zu dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak steht, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ist aber von den Stoffen dieser Klasse der Amide wesentlich hinsichtlich seiner

Digitized by Google

Zusammensetzung verschieden. Während in ihnen Stickstoff und Wasserstoff bekanntlich in einem anderen Verhältnifs wie im Ammoniak enthalten sind, und nur durch Wasserstoff vom aufgenommenen Wasser Ammoniak gebildet wird, ist im wasserfreien schwefelsauren Ammoniak Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs wie im Ammoniak; aber diese Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff ist nicht das Alkali Ammoniak, das sich im wasserfreien Zustande nur mit Wasserstoffsäuren und nur im wasserhaltigen Zustande sich mit Sauerstoffsäuren verbindet, vielleicht, weil es dann nach einer sinnreichen Hypothese von Berzelius *) Ammoniumoxyd ($\dot{N}H^4$) bildet.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak kann daher mehr noch mit dem Asparagin verglichen werden, das nach Liebig's Untersuchung **) aus einer wasserfreien Sauerstoffsäure mit Ammoniak zu einem Körper verbunden ist, der mit Ammoniaksalzen keine Aehnlichkeit besitzt. Indessen die Analogie zwischen beiden Körpern kann nicht weiter durchgeführt werden; denn das Asparagin kann im krystallisirten Zustande Wasser aufnehmen, welches dem Atomverhältnifs des Wassers in den Ammoniaksalzen entspricht, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; aber dieses Wasser kann durch Wärme aus der Verbindung entfernt werden, ohne dafs diese selbst dadurch verändert wird.

Da es möglich wäre, dafs die Stoffe, welche man jetzt Amide zu nennen pflegt, Wasser enthalten können, so kann man, auf eine ähnliche Weise wie man nach Dumas den Harnstoff als ein Amid des Kohlenoxyds ansehen kann, das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak als ein wasserhaltiges Amid der schweflichten Säure betrachten, und seine Zusam-

---

*) Poggend. Annalen Bd. XXVIII. S. 448.

**) Diese Annalen Bd. VII. S. 146.

Digitized by Google

mensetzung durch die Formel $\ddot{S}\dot{N}H^2 + \dot{H}$ ausdrücken, welche dieselbe Menge von einfachen Atomen enthält wie die Formel $\ddot{S} + \dot{N}H^3$.

Ich will nicht entscheiden, welche von diesen Ansichten die richtige sey; ich glaube indefs, dafs eine Untersuchung der Verbindungen von anderen wasserfreien Sauerstoffsäuren mit wasserfreiem Ammoniak, mit welcher ich mich jetzt beschäftige, vielleicht zu Resultaten führt, wodurch eine von diesen Ansichten als die wahrscheinlichere erkannt werden kann.

Es ist bekannt, dafs die wasserfreie Schwefelsäure mit Schwefel eine blaue Verbindung bildet. Ich habe einige Versuche über die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases auf dieselbe angestellt. Die von mir angewandte blaue Schwefelsäure enthielt viel überschüssige wasserfreie Schwefelsäure; durch die Dämpfe des Ammoniaks entstand eine sehr heftige Einwirkung, und die blaue Farbe der Verbindung, da wo sie am intensivsten war, ging in eine schön carminrothe über. Da die trockne Verbindung mit vielem überschüssigen wasserfreien schwefelsauren Ammoniak gemengt war, so sah sie weifs aus, mit röthlichen Stellen gemengt. Mit Wasser behandelt löste dieses wasserfreies schwefelsaures Ammoniak und schwefligtsaures Ammoniak auf, während Schwefel ungelöst zurückblieb.

(Poggend. Annalen Bd. XXXII. S. 81.)

Tellur.

Eine neue Arbeit über das Tellur ist von Berzelius bekannt gemacht worden. Das Tellurwismuth von Schemnitz liefert diesen interessanten Körper am wohlfeilsten, und eignet sich am besten zur Darstellung desselben.

Das zerriebene Mineral wird mit dem Doppelten seines

Gewichts kohlensaurem Natron vermischt, mit Oel zu einem Teig angerührt, und nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt. Die Masse erscheint nach dem Erkalten dunkelbraun, porös, ist ungeschmolzen, wird gepulvert, auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgelaugt. Die filtrirende Flüssigkeit enthält Tellurkalium aufgelöst und sieht anfangs durchsichtig purpurroth aus. Mit einem Blasebalg leitet man Luft durch diese Flüssigkeit, wodurch das Kalium oxydirt und Tellur gefällt wird.

Das gefällte Tellur wird mit heifsem Wasser gewaschen und dann geschmolzen. Darauf legt man es in ein ovales Porcellanschälchen, welches man in ein Porcellanrohr setzt, und erhitzt es darin bis zum Glühen, während man einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet. Das Tellur läfst sich aus einer Porcellanretorte nur bei ungewöhnlich starker Hitze destilliren, allein in dem eben bemerkten Apparate destillirt es mit grofser Leichtigkeit und sammelt sich in dem kälteren Theile des Rohrs, welches kaum eine merkliche Neigung haben mufs. Im Porcellangefäfs bleibt dann ein kleiner Regulus zurück, der meist aus Tellurgold besteht, aber auch Tellurkupfer, Tellureisen und Tellurmangan enthält, die sämmtlich mit dem in Wasser aufgelösten Tellurkalium vereinigt waren.

Das gröfseste specifische Gewicht des Tellurs nach mehreren Wägungen war 6,2578, das geringste 6,2324; das erste betrachtet Berzelius als das richtigste.

Das Tellur hat zwei Oxydationsgrade: *tellurige Säure*, oder das zuvor bekannte Telluroxyd, und *Tellursäure*. Die *tellurige* Säure kann zwei verschiedene isomerische Modificationen annehmen; die eine entsteht unter Einfluſs einer schwach erhöhten Temperatur, die andere durch Einwirkung von Alkalien. Die erste Modification bezeichnet Berzelius mit A, die zweite mit B, indem er bemerkt, dafs er diese Bezeich-

nungsweise dem Gebrauche eigener Namen, auch dem von ihm vorgeschlagenen Beisatz para zu dem einen Namen vorziehe, bis die Lehre von der Isomerie eine gröfsere Entwickelung erreicht habe.

Wird Tellur in Salpetersäure aufgelöst, so findet sich darin, so lange die Flüssigkeit die Eigenschaft besitzt durch Wasser gefällt zu werden, die Modification B; nach kürzerer oder längerer Zeit aber, besonders wenn die Lösung erwärmt wird, setzt sich eine Krystallrinde ab, welche die Modification A ist; jetzt fällt Wasser keine Säure mehr. Diese Säure enthält kein Wasser.

Die Modification B erhält man, wenn man tellurige Säure mit kohlensaurem Alkali zusammenschmilzt, oder in kaustischem Alkali auflöst, und durch Salpetersäure, die man in sehr geringem Ueberschufs zusetzt, fällt. Man erhält das Bihydrat der tellurigen Säure in Gestalt eines weifsen flockigen Niederschlags, der auf ein Filter gebracht, mit eiskaltem Wasser gewaschen, und an der Luft bei einer nicht 12° C. übersteigenden Temperatur getrocknet werden kann. Sie schmeckt metallisch, röthet Lackmus, löst sich etwas in Wasser, leicht in Salpetersäure, kohlensauren Alkalien, aus denen sie die Kohlensäure austreibt, in Ammoniak u. s. w. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Modification A, auf welche Säuren und Ammoniak keine sichtbare Wirkung ausüben, und welche von kohlensauren Alkalien nur bei fortgesetztem Sieden aufgelöst wird.

Wenn die Modification nur etwa bis zu 20° C. erhitzt wird, so geht sie in A über. Sie fällt dann in Körnern zusammen, so dafs aus einer Pulpe eine klare Flüssigkeit wird, mit einer geringen Menge körniger Krystalle am Boden. Versucht man die Lösung von B in der Wärme abzudunsten, so trübt sich die Flüssigkeit von der neugebildeten, viel schwerlöslicheren Modification A.

Tellursäure. Durch Oxydation des Tellurs mit Königswasser auf nassem Wege bildet sich die Tellursäure höchst unvollkommen; allein auf trocknem Wege entsteht sie, wenn tellurige Säure mit Salpeter behandelt wird. Dafs man diese Säure bei Behandlung des Tellurs nicht schon früher entdeckte, liegt darin, dafs das tellursaure Salz, welches dabei gebildet wird, theils eine unerwartete isomerische Modification darstellt, theils, wenn die Temperatur zu hoch steigt, in ein tellurigsaures verwandelt wird.

Zur Darstellung von Tellursäure werden gleiche Theile kohlensaures Kali und tellurige Säure geschmolzen, das Salz in Wasser gelöst, so viel Kalihydrat zugesetzt, dafs es etwas mehr beträgt als das Kali des Salzes, und so lange Chlor hindurchgeleitet, bis die anfangs gefällte Masse wieder aufgelöst ist, und Chlor vorriecht. Die Flüssigkeit wird mit Chlorbaryum vermischt und ein möglich entstandener Niederschlag von selen- oder schwefelsaurem Baryt abfiltrirt. Man übersättigt jetzt die Flüssigkeit schwach mit Ammoniak und fällt mit Chlorbaryum, wodurch tellursaurer Baryt erst voluminös, dann körnig zu Boden fällt. Dieser wird getrocknet, und mit einem Viertel seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt worden ist, zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird erst im Wasserbade, dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen, worauf die Tellursäure krystallisirt. Die anhängende Schwefelsäure kann mit Alkohol fortgenommen werden.

Die Krystalle der Tellursäure sind plattgedrückte sechsseitige Prismen, mit sehr stumpfer vierseitiger Zuspitzung. Sie enthalten 23,5 Procent Wasser, noch unter der Glühhitze verlieren sie davon 15,6 Procent oder zwei Drittel, ohne zu zerfallen. In diesem Zustande ist sie in Wasser träg löslich, doch löst sie sich allmählig auf. Das letzte Drittel des Wassers erfordert zu seiner Austreibung noch höhere Temperatur,

Digitized by Google

und es bleibt dann ein citrongelbes, in allen Flüssigkeiten unlösliches Pulver zurück, welches Tellursäure in einer isomerischen Modification ist, A, die in Wasser lösliche Säure stellt die Modification B vor.

Wird die Säure noch stärker erhitzt, so zersetzt sie sich, gibt Sauerstoff aus und tellurige Säure bleibt zurück als schneeweifses Pulver. Geht bei Darstellung der Modification A die Hitze so weit, dafs etwas tellurige Säure gebildet wird, so kann man diese durch starke Salzsäure entfernen, welche die Tellursäure nicht als erst bei höheren Temperaturen angreift.

Die Tellursäure besteht aus 72,78 Tellur und 27,22 Sauerstoff. Sie enthält anderthalb Mal so viel Sauerstoff als die tellurige Säure, wodurch sich bestätigt, dafs die tellurige Säure aus einem Atom Radical und zwei Atomen Sauerstoff besteht, und die Tellursäure folglich drei Atome Sauerstoff enthält.

Die Tellursäure hat, wie die tellurige Säure, Neigung, Salze mit 1, 2 und 4 Atomen Säure auf 1 At. Basis zu geben. Die Salze der Modification B gehen beim Erhitzen erst in Salze der Modification A über, und verwandeln sich bei Glühhitze endlich in tellurigsaure Salze.

(Poggend. Annal. Bd. XXVIII. 392.)

Methode zur Zerlegung des Tellursilbers aus den Kolywanschen Bergwerken.

Zur Zerlegung dieses Erzes, dessen nähere Kenntnifs wir G. Rose nach seiner Reise durch Sibirien verdanken (Poggend. Annal. XVIII. 64.), gibt Hefs in Petersburg folgende Methode an.

Man schmilzt in einem Tiegel von feuerfestem Thon Pottasche, und trägt in kleinen Parthieen nach und nach das zerkleinerte Erz ein, bis zur gleichen Menge der Pottasche. Ist der Tiegel angefüllt, so gibt man stärkere Hitze, und läfst hierauf erkalten. Der Tiegel wird zerschlagen. Das meiste Tellursilber findet man am Boden des Tiegels, nur ein kleiner Theil ist zersetzt.

Das erhaltene Tellursilber wird aufs Neue in geschmolzenes kohlensaures Kali in kleinen Parthieen mit einem jedesmaligen Zusatz von Salpeter eingetragen, dann durchgeglühet, der Tiegel zerschlagen und am Boden desselben findet man alles Silber ausgeschieden, und die Salzmasse enthält tellursaures Kali. Die Pottasche dient, die Masse leichtflüssiger zu machen.

Die Salzmasse, welche das tellursaure Kali enthält, wird mit Kohle gemengt und in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel getragen; man erhält ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Tellurkalium, welches man in Wasser auflöst. Die Auflösung ist karmoisinroth und wird an der Luft sogleich zerlegt, indem das Kalium zu Kali oxydirt und das Tellur metallisch gefällt wird, welches man auf einem Filter sammelt, mit etwas Salzsäure auswäscht und als ein grauschwarzes Pulver erhält, welches geschmolzen wird, um es in Stücke zu verwandeln. (Poggend. Annal. XXVIII. 407. Vergl. die von Berthier angegebene Methode, die in unserm vorigen Bericht Bd. VIII. angeführt wurde, und die Herrn Hefs bei seinen Versuchen noch nicht bekannt war.)

ZWEITER ABSCHNITT.

Metalle und deren Verbindungen.

Kalium.

Krystallisation des Kaliums.

Es wird bekanntlich angegeben, dafs das Kalium bei o° einen krystallinischen Bruch zeige. Pleischl bemerkt, dafs er auf der Schnittfläche von Kaliumkugeln einen ausgezeichneten krystallinischen Bruch beobachtet habe. Ein grofses Stück von 2 Unzen zeigte an der Schnittfläche die gröfseste Aehnlichkeit mit den *Widtmannstätenschen* Figuren der Meteoreisenmassen, indem das Bergöl auf die nicht krystallisirten, also weicheren Stellen einwirkte, während die krystallisirten härteren längere Zeit Widerstand leisteten. Man bemerkte bei allen glänzenden Stellen viereckige Flächen, die der Mehrzahl nach rhombisch zu seyn schienen.

Bei Rectification von Kalium fand Pleischl beim Abschrauben des Deckels auf der kohligen Masse im Rectificationstiegel ein etwa ½ Zoll langes Stückchen Kalium, der Wölbung des Flintenlaufs nach geformt, welches wahrscheinlich schon erstarrt beim Abschrauben des Flintenlaufs in den Rectificationstiegel zurückgefallen war. Dieses wurde sogleich unter Bergöl gebracht und auf der concaven Fläche bemerkte man mittelst der Loupe kleine freistehende Kaliumkrystalle, und es zeigte sich deutlich, dafs deren Flächen keine rhombische, sondern quadratische waren, und man konnte einige deutliche Würfel unter den Krystallen entdecken.

(Baumgarten's Zeitschrift f. Physik III. 1.)

Digitized by Google

Alumium.

Thonerdenhydrat.

Eine Methode, ein Thonerdenhydrat in einer festen und ausgebildeten Form zu erhalten, hat v. Bonnsdorff angegeben. In einer Lösung von kaustischem Kali löst man nach und nach so viel frisch gefällte, noch feuchte gallertartige Thonerde auf, bis nichts mehr aufgenommen wird, filtrirt die Flüssigkeit in ein anderes Glas, verkorkt dieses und läfst es eine Woche stehen, worauf man den Boden und die Seiten der Flasche mit körnigten Krystallen bedeckt findet, die eine Rinde bilden. Man gieſst die Flüssigkeit ab, spült die Rinde mit Wasser aus und zerschlägt die Flasche, nachdem man sie mit Papier oder Leinewand umwickelt hat. Die Krystallrinde läfst sich leicht mittelst eines Messers vom Glase ablösen.

Die Krystalle sind zu klein und undeutlich, um ihre Form bestimmen zu können, doch bemerkt man daran pyramidalische Endspitzen. Bei einer Temperatur von 100° C. verlieren sie kein Wasser und erleiden auch sonst keine Veränderung. In Säuren ist es bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich. Wird die Flüssigkeit nicht bald nach der Sättigung filtrirt, so beginnt die Krystallisation des Thonerdenhydrats sehr schnell und es setzt sich dann auf den Ueberschufs der angewandten Thonerde ab.

Auch wenn man eine Lösung der Thonerde in kaustischem Kali mehrere Wochen lang leicht bedeckt stehen läfst, wird durch Anziehen von Kohlensäure aus der Luft nach und nach Thonerdenhydrat abgeschieden in der Form des eben beschriebenen, oder in warzenförmigen, knolligen, dem *Gibbsit* oder natürlichem Thonerdenhydrat aus Nordamerika ähnlichen Ge-

stalten, dem es auch in der Zusammensetzung gleich ist. Es enthält nämlich:

Thonerde	65,35 =	Sauerstoff	30,52
Wasser	34,65 =	»	30,80
	100.		

(Poggend. Annal. XXVII. 277.)

Chloralumium.

Im Winter 1830 erhielt v. Bonsdorff bei sehr trockner Luft in Helsingfors durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung von Thonerde in Salzsäure sehr wohl krystallisirtes Chloralumium. Die Krystalle sind ein regelmäfsiges sechsseitiges Prisma mit Endflächen eines Rhomboeders, bei welchen die Winkel sehr nahe 138° betragen. Bei gewöhnlichem Hygrometerstande der Luft zerfliefsen sie sehr schnell.

Es ist bekannt, dafs dieses Salz durch Glühen vollkommen zersetzt wird, und reine Thonerde zurückbleibt, merkwürdig aber ist dabei, dafs diese Krystalle, ungeachtet ihres grofsen Wassergehaltes, dabei nicht schmelzen, sondern ihre Form unverändert behalten, also eine Art von Pseudomorphose derstellen. Die Zusammenstellung dieser Verbindung ist $\dot{Al}\ddot{Cl}^3 + 12\dot{H}$, in 100 Theilen:

Alumium	11,33
Chlor	43,97
Wasser	44,70
	100.

(Poggend. Annal. XXVII. 279.)

Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Bittererde.

Ueber diesen Gegenstand hat H. Rose (in Poggend. Annal. XXXI. 129.) eine Abhandlung mitgetheilt. Die Methode, die alkalischen Chlormetalle von dem Chlormagnesium auf die Weise zu trennen, dafs man diese Salze glühet, wodurch der gröfste Theil des Chlormagnesiums, durch das Krystallisationswasser desselben, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, in Talkerde verwandelt wird, ist zwar bei qualitativen Analysen von Nutzen, bei quantitativen Analysen gibt sie aber unrichtige Resultate, weil ein nicht unbeträchtlicher Theil vom Chlormagnesium unzersetzt bleibt. Wenn man aber das Chlormagnesium anhaltend in einem kleinen Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge glühet, und ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf das geglühte Salz legt, dann wieder stark glühet, so kann man auf diese Weise, wenn man das Glühen mit dem Ammoniaksalze mehrmals wiederholt hat, bis der Tiegel keine Gewichtsabnahme mehr erleidet, und vor dem Glühen das Salz mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, das Chlormagnesium fast vollständig in Talkerde verwandeln, so dafs, wenn man die Masse mit Wasser behandelt, in der filtrirten Auflösung nur Spuren von Chlor anzutreffen sind.

Chlorlithium aber kann auf diese Weise nicht vollständig vom Chlormagnesium getrennt werden, weil bei der wiederholten Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak ein Theil des Chlorlithiums in kohlensaures Lithium verwandelt wird. Noch mehr aber verändert sich Chlorcalcium durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in kohlensauren Kalk.

Bei den quantitativen Bestimmungen der Chlormetalle

erhält man dieselben unmittelbar durch Abdampfen der Auflösungen und Glühen der abgedampften Masse, zugleich zur Entfernung der ammoniakalischen Salze. Glühet man so viel wie möglich mit Ausschluſs der atmosphärischen Luft, so hat man nicht leicht einen Verlust durch Verflüchtigung von alkalischem Chlormetall zu befürchten; beim Zutritt der Luft aber sind Chlorkalium und Chlornatrium etwas flüchtig, und dies muſs bei quantitativen Analysen wohl berücksichtigt werden.

Das Chlorkalium ist flüchtiger als das Chlornatrium, und dieses erklärt, warum das Salz an den Wänden und in Spalten des Kraters des Vesuvs, welches Chlornatrium ist, einen so bedeutenden Gehalt an Chlorkalium besitzt. Offenbar kommt dieses Salz aus dem Meerwasser; nachdem das Wasser durch die Hitze verjagt worden ist, ist durch Sublimation das Salz vom Rückstande in die Höhe getrieben worden; und obgleich im Meerwasser nur sehr wenig Chlorkalium enthalten ist, so sublimirt doch eine bedeutende Menge desselben, wegen der gröſseren Flüchtigkeit, mit dem Chlornatrium.

Natrium.

Anderthalbkohlensaures Natron.

Nach Winckler kann man solches darstellen, wenn ein Gemisch von 100 Gr. wasserfreiem basisch kohlensaurem Natron und 152 Gr. schön krystallisirtem Natronbicarbonat in 4 Unzen destillirtem Wasser aufgelöst, und mit 4 Unzen 80procentigem Weingeist so übergossen wird, daſs derselbe die Salzlösung überlagert. Nach einigen Tagen bilden sich an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten feine glasglänzende nadel-

förmige Krystalle, deren Menge mit der Zeit zunimmt, diese sind das Natronsesquicarbonat. Nach 8 Tagen zeigten sich auch auf den untern Seitenwänden des Glases und am Boden krystallinische Absonderungen als dünne Salzrinden, dieses war das Natronbicarbonat. Gleichzeitig mit letzterem bildeten sich auch im unteren Raume des Glases grofse Krystalle von basisch kohlensaurem Natron. Das Sesquicarbonat enthält 1 M. G. Natron, 1 ½ M. G. Kohlensäure und 1 ¼ M. G. Wasser.

Es läfst sich also künstlich eine krystallisirte Verbindung von Natron mit 1 ½ M. G. Kohlensäure darstellen, wenn der wässerigen Auflösung des Salzes durch eine Wasser stark anziehende Flüssigkeit, wie Weingeist, Wasser entzogen wird. Auch ist es möglich, dafs, wie schon das Vorkommen des Sesquicarbonats in der Natur zeigt, auch beim Verdunsten einer wässerigen Lösung es sich ausscheiden kann, wenn namentlich bei starker Concentration der Auflösung die Neigung des Sesquicarbonats zu krystallisiren, die des basisch kohlensauren Natrons, mit Wasser eine krystallisirbare Verbindung darzustellen, überwiegt; nur ist es schwierig die Verhältnisse anzugeben, unter welchen das Salz auf diese Weise jedenfalls sich ausscheiden mufs.

(Buchn. Repert. XLVIII. 215.)

Calcium.

Verbindungen von Chlorcalcium mit oxalsaurem und essigsaurem Kalk.

Diese Verbindungen sind von J. Fritzsche dargestellt worden.

Wenn in mäfsig concentrirter Salzsäure oxalsaurer Kalk bis zur Sättigung in der Wärme aufgelöst wird, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von Chlorcalcium und oxalsaurem Kalk heraus. Durch Papier kann man schon bei gewöhnlicher Temperatur alle anhängende Säure vollkommen wegnehmen. Es ist luftbeständig, verliert aber schon unter 100° C. einen Theil seines Krystallwassers. Durch Wasser wird diese Verbindung sogleich zersetzt, indem sie in Chlorcalcium und oxalsauren Kalk zerfällt. Die Bestandtheile dieses Salzes sind:

Oxalsaurer Kalk . .	1 At.
Chlorcalcium . . .	1 »
Wasser	7 »

Eine Verbindung von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk erhält man leicht, wenn man gleiche Proportionen von beiden auflöst, und die Lösung langsam verdunsten läfst, wo das Doppelsalz in grofsen Krystallen anschiefst. Es ist leichtlöslich in Wasser, luftbeständig, bei höherer Temperatur fängt es aber an Krystallwasser zu verlieren. Es besteht aus:

Essigsaurem Kalk . .	1 At.
Chlorcalcium . . .	1 »
Wasser	10 » *)

*) Wenn man chlorigsauren Kalk mit Weingeist erwärmt, so erhält man bekanntlich unter starkem Aufbrausen das Chloroform, und in der klaren Flüssigkeit schlägt sich ein blendend weifses krystallinisches Pulver nieder, welches eine Verbindung ist von Chlorcalcium mit kohlensaurem Kalk, und die durch Waschen mit Wasser zersetzt wird. D. R.

Titan.

Dafs das Titan in der Hitze der Hohöfen flüchtig ist, darüber hat Bergrath Zincken in Mägdesprung einige Beobachtungen (in Poggend. Annal. XXVIII. 160.) mitgetheilt. Auch aus dem im Grünstein zu Tilkerode vorkommenden Eisenstein, der sogenannte Stuffstein (schuppigfasriger Glanzeisenstein), sublimirt in dieser Hitze im Kohlentiegel das Titan. Man kann also das Titan nicht für feuerbeständig halten; vielleicht hat man bei der Untersuchung einen zu geringen Hitzgrad angewandt.

Eisen.

Verbrennung des Eisens.

Bierlay hat beobachtet, dafs ein weifsglühender Eisenstab, in den Wind eines kräftigen Blasebalgs gehalten, sich nicht abkühle, sondern fortfahre zu verbrennen und nach allen Seiten lebhaft Funken sprühe, wie Eisen beim Verbrennen in reinem Sauerstoffgase. D'Arcet hat den Versuch mit Erfolg wiederholt. Man nehme einen Eisenstab, 4″ lang und 5‴ dick, durchbohre ihn an einem Ende, befestige in dem Loch einen 6″ langen Eisendrath und daran wieder eine Schnur, mittelst welcher man den Stab, nachdem er rothglühend gemacht worden, wie eine Schleuder umschwenkt. Die Verbrennung des Eisens geschieht vollkommen, das Oxyd wird, wie es sich bildet, weit fortgeschleudert und das Ganze hat Aehnlichkeit mit dem, was man in den Feuerwerken eine Sonne nennt.

(L'Institut No. 42, 71. Poggend. Annal. XXXI. 496.)

Digitized by Google

Arsenikhaltiger Eisenvitriol.

Herberger macht (in Buchner's Repert. XLVIII. 113.) darauf aufmerksam. Er fand in einem, aus einer achtbaren Materialhandlung bezogenen Eisenvitriol Spuren von Arsenik. Er leitet den Arsenikgehalt von zur Darstellung des Vitriols benutzten arsenikhaltigen Kiesen ab.

Oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul und chloridfreies Eisenchlorür

stellt man nach v. Bonsdorff am besten dar, indem man eine Auflösung von Eisenfeile in verdünnter Schwefelsäure über Eisenfeile in einem Kolben mit langem und sehr engem Halse bis zu dem Punkt einkocht, wo die Lösung beim Erkalten Krystalle gibt, was man leicht daran erkennt, dafs die Flüssigkeit zu schäumen anfängt. Man filtrirt sie alsdann durch einen enghalsigen, bis auf den Boden des untergestellten Gefäfses reichenden Trichter, welche man beide vorher mit etwas verdünnter Schwefelsäure benetzte. Durch diesen kleinen Ueberschufs an Schwefelsäure wird die höhere Oxydation vollständig vermieden und die Lösung bleibt klar, während sonst sogleich eine Trübung von ausgeschiedenem Oxyd und Oxydulhydrat entsteht. Das krystallisirte Salz mufs so schnell als möglich bei einer Temperatur getrocknet werden, welche 30° Cels. nicht übersteigt, weil sonst sehr schnell Verwitterung und höhere Oxydation eintritt. Man beschleunigt das Trocknen am besten durch Hin- und Herrollen auf Fliefspapier. — Das oxydfreie Salz ist nicht grün, sondern blau mit einem Stich in's Grüne; eine Farbe, die mehr grün als blau ist, zeigt einen Gehalt von Oxyd an. — Das Oxydulsalz reagirt vollkommen neutral, während das Oxydsalz stark sauer

reagirt. Das auf obige Weise dargestellte Salz hält sich unverändert, wenn man es in mittelmäfsig oder auch etwas feuchter Luft aufbewahrt; in trockner Luft hingegen und in der Wärme verwittert es schnell und oxydirt sich höher.

Reines Eisenchlorür kann man auf ähnliche Weise darstellen wie das schwefelsaure Salz. Die zum Krystallisiren taugliche Concentration erkennt man, wie oben, am Schäumen der Lösung und deren Neutralität an einer bräunlichgrauen, später weifslichgrauen Farbe der noch nicht filtrirten Flüssigkeit. Das beim Filtriren zuerst Durchlaufende gibt man wegen des vom Filter aufgenommenen Wassers, womit jenes benetzt wurde, zur Seite und fängt erst das später Durchlaufende in dem mit etwas verdünnter Salzsäure benetzten Glas auf. Die Chlorürkrystalle müssen ihrer Zerfliefslichkeit halber schnellstmöglich in trockner Luft bei 30—40° Wärme getrocknet werden. Die Aufbewahrung geschieht am besten in wohlverschlossenen Gefäfsen, in welche man zugleich etwas verwittertes Salz (es verwittert in trockner Luft schon bei 50°) gethan hat.

Das Eisenchlorür ist lichtblau, wird aber durch Zersetzung an der Luft grasgrün. Es krystallisirt in schiefen rhombischen oder sechsseitigen Säulen. Nach einer zur Ausmittelung des Krystallwassers angestellten Analyse, bei welcher das Eisen als Oxyd bestimmt, die andern Bestandtheile berechnet wurden, besteht es aus:

		Gefunden.	Berechnet.	
Eisenchlorür	1,389	63,95	63,38	$FeCl + 4HO$
Wasser	0,783	36,05	36,59	
	2,172 Grm.	100,00	100,0	

Digitized by Google

Zinn.

Sesqui-Oxyd.

Für eine der drei Verbindungen des Zinns mit Schwefel, die aus 2 Atomen Zinn und 3 Atomen Schwefel besteht, kannte man keinen entsprechenden Oxydationsgrad. Fuchs hat ein solches Oxyd auf folgende Weise dargestellt. Eine gesättigte Auflösung von Zinn in Salzsäure wird mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat gekocht; dabei nimmt das Eisen die Stelle des Zinns im Chlorür ein, und das Zinn verbindet sich mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds Atom für Atom. (Kastner's Arch. f. Chem. u. Meteorol. V. 368.)

Nach Berzelius hält es schwer, hierbei das Sesqui-Oxyd ganz frei von ungelöstem Eisenoxydhydrat zu erhalten. Es gelang auf folgende Weise: Zinnchlorür wurde mit Ammoniak neutralisirt, und diese Flüssigkeit mit einer dunkelrothen Lösung von basischem Eisenchlorid, die durch Sättigung des Chlorids mit frischgefälltem Oxydhydrat erhalten, vermischt und in einer davon fast angefüllten Flasche bei 80° C. erhitzt. Die Flüssigkeit verlor allmählig ihre dunkelrothe Farbe, und setzte ein weifses, kaum ins Gelbe fallendes Zinnoxyd ab, welches sich in seinem Ansehen ganz verschieden zeigte von den beiden andern Oxyden. Mit Salzsäure gab es eine Auflösung von rein zusammenziehendem Geschmack, die in Goldauflösung einen vollkommenen Goldpurpur hervorbrachte.

Da dieses Sesquioxyd in Ammoniak sich auflöst, worin Zinnoxydul unlöslich ist, und seine Auflösung in Salzsäure, also seine entsprechende Chlorverbindung, Goldpurpur fällt, was Zinnchlorid nicht thut, so kann es kein Gemenge von Oxydul und Oxyd seyn.

(Poggend. Annal. XXVIII. 443.)

Digitized by Google

Blei.

Bleisuboxyd.

Bei der trocknen Destillation des oxalsauren Blei's erhielt Dulong einen schwarzen pulverigen Rückstand, welchen er als ein besonderes Oxyd des Blei's betrachtete, welches unter dem Bleioxyde stehe. Boussignault hat hierüber neue Versuche angestellt.

Das oxalsaure Blei wird bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, und man läfst dann die Retorte unter Vermeidung des Luftzutritts erkalten. Dieses Suboxyd ist dunkelgrau, fast schwarz; beim Erhitzen verwandelt es sich in Oxyd; es verbindet sich mit Säuren, während metallisches Blei zugleich abgeschieden wird; wird es mit Quecksilber unter Wasser zusammengerieben, so nimmt dieses kein Blei daraus auf, was beweisen möchte, dafs das Suboxyd kein Gemenge von metallischem Blei und von Bleioxyd seyn kann, wie einige glaubten. Es besteht aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 3,86 Sauerstoff auf.

(Annal. de Chim. et de Phys. LIV. 265.)

Ueber das Iodblei und dessen Verbindungen mit Bleioxyd;

von

Hrn. Denot.

Herr Denot hat gefunden, dafs das Iodblei ähnlich dem Chlorblei eine Reihe von Verbindungen mit dem Bleioxyd einzugehen vermag, in welchen sich das Metall des Oxyds zu dem des Iodblei's wie 1, 2, 5 zu 1 verhält.

Das neutrale Iodblei erhält man nach ihm stets, wenn

man ein neutrales auflösliches Bleisalz mit einer Lösung von Iodkalium versetzt. Aus concentrirten Lösungen niedergeschlagen stellt es ein schön dunkel oraniengelbes Pulver dar, und aus sehr verdünnten Lösungen schlägt es sich erst nach einiger Zeit als krystallinisches glänzendes Pulver nieder, welches in der Flüssigkeit schwimmend seidenartige glänzende Wellen bildet. Es ist in Wasser auflöslich und zwar bedarf es dessen bei gewöhnlicher Temperatur 1235 Theile, allein siedenden Wassers bedarf es nur 194 Theile zur Lösung und krystallisirt beim Erkalten der farblosen Flüssigkeit in prächtig goldglänzenden sechsseitigen Blättchen heraus, welche jedoch so dünn sind, dafs sie schon beim Bewegen der Flüssigkeit zertrümmern.

Zur Analyse dieses und der nachfolgenden Salze vertheilte man eine gewogene Menge des Salzes in Wasser, erhitzte bis zum Sieden, versetzte die Flüssigkeit, so lange ein Niederschlag entstand, mit salpetersaurem Silberoxyd. Aus dem erhaltenen Iodsilber wurde das Iod berechnet. Die abfiltrirte und durch Chlornatrium von dem überschüssig zugesetzten Silbersalz befreite Flüssigkeit ward mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und der Bleigehalt aus dem erhaltenen Schwefelblei berechnet.

2 Grammen des Salzes gaben in 3 Analysen:

	Iodsilber.	Schwefelblei.		Iod.	Blei.
I.	2,03	1,02	} = {	1,094	0,882
II.	2,05	1,01	} = {	1,104	0,874
III.	2,03	1,03	} = {	1,094	0,891

im Mittel also 1,097 Iod
0,882 Blei

1,979

Dies stimmt sehr nahe mit den Zahlen überein, welche man nach der Formel 2 I + Pb erhält:

Digitized by Google

			Berechnet.	Gefunden.
2 I	=	1578,290	54,939	54,850
Pb	=	1294,498	45,061	45,150
		2872,788	100,000	100,000

Läfst man die Lösung des neutralen essigsauren Bleioxyds einige Zeit an der Luft stehen, so verliert das Salz Essigsäure und wird basisch. Herr Denot betrachtet es als $1\frac{1}{3}$ basisches Salz ($A^2 + PbO^3$). Versetzt man diese Lackmus noch röthende Lösung mit Iodkalium, so fällt zuerst ein blafs citronengelbes Pulver nieder, welches in Wasser nicht löslich ist, und zuletzt, während sich die saure Reaction verstärkt, erhält man neutrales in Wasser lösliches Salz. Sobald alles Blei ausgeschieden, ist die saure Reaction verschwunden. Das durch Behandeln mit siedendem Wasser von dem löslichen Salz befreite Pulver gab bei der Analyse von 2 Grammen:

	Iodsilber.	Schwefelblei.		Iod.	Blei.	Sauerstoff (berechn.)
I.	1,38	1,39	=	0,743	1,203	0,047
II.	1,36	1,40	=	0,733	1,212	0,047
im Mittel				0,738	1,208	0,047

Diese Zahlen entsprechen der Formel $2I + 2Pb + O$:

		Berechnet.	Gefunden.
2 I	1578,29	36,98	36,90
2 Pb	2588,99	60,67	60,40
O	100,00	2,34	2,35
	4267,28	100,00	99,65

Man kann demnach dieses Salz als ein basisches Iodür betrachten und sich dessen Entstehung durch das folgende Schema versinnlichen: $(\overline{A}_2 PbO_3) + 2(I_2 Ka)$ geben $2(\overline{A} KaO) + (I_2 Pb) + (I_2 Pb + PbO)$. Das neutrale Iodblei fällt mit dem basischen nieder und läfst sich durch siedendes Wasser von letzterem trennen. Das Iodblei ist so electronegativ, dafs es, mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht, die Kohlensäure desselben

Digitized by Google

austreibt und sich mit dem Oxyd zu basischem Salz verbindet.

Schlägt man drittel-essigsaures Blei durch einen Ueberschufs von Iodkalium nieder, so erhält man einen hell weifsgelben, in siedendem Wasser vollkommen unlöslichen Niederschlag. 2 Grm. des ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Pulvers gaben:

0,532 Iod
1,346 Blei
0,070 Sauerstoff

was der Formel $I_2 Pb_3 O_2$ entspricht.

Nach der Rechnung hätten erhalten werden müssen:

0,558 Iod
0,372 Blei
0,070 Sauerstoff

2,000

Wenn man essigsaures Bleioxyd mit einem Ueberschufs von Iodkalium behandelt, so erhält man das fünffach-basische Iodblei, in welchem das Blei des Oxyds sich zu dem des Iodblei's wie 5 : 1 verhält. — Alle 3 basische Verbindungen enthalten, wenn sie auch im luftleeren Raum, oder bei 100° getrocknet sind, eine Portion chemisch gebundenen Wassers, welches sie erst bei 200° abgeben. Die Quantität desselben beträgt so viel, dafs wenn man die Elemente desselben zu dem Iod und dem Blei rechnet, man letztere als Iodwasserstoffsäure und Bleioxyd betrachten kann.

In einem Tiegel erhitzt, schmelzen sie bei 300 — 350°, indem sie einen dicken weifsen, mit Ioddämpfen gemischten Rauch ausstofsen. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis sie keinen Rauch mehr ausstofsen und ruhig schmelzen, so erhält man ein bernsteingelbes, vollkommen durchsichtiges, sehr elastisches Glas, welches sehr stark das Licht bricht. Dieses Glas enthält noch Iod, welchem es wahrscheinlich einen

Theil seiner lichtbrechenden Kraft verdankt, und eine Portion von dem Tiegel aufgelöste Kieselerde.

Herr Denot hat auch ein blaues Iodblei erhalten, dasselbe aber noch nicht näher untersuchen können; er glaubt, dafs es dem Bleisuboxyd in seiner Zusammensetzung entspreche. *)

Künstlich krystallisirtes Schwefelblei

erhält man nach Becquerel aufser dem bekannten Wege durch Sublimation, wenn man auf den Boden einer 1 Decimeter langen und 5 — 6 Millimeter weiten Glasröhre eine 2 — 3 Centimeter hohe Schicht Schwefelquecksilber gibt, eine Lösung von Chlormagnium darauf gieſst, einen Bleistreifen bis auf den Boden steckt und das Ganze wohlverschlossen mehrere Wochen lang ruhig stehen läſst. An den Wänden der Glasröhre findet man alsdann kleine Tetraëder von Bleiglanz.

(Annal. d. chimie Bd. 53. p. 105.)

Kupfer.

Darstellung von Kupferoxydul.

Hierzu gibt Malaguti (in den Annales de Chim. et de Phys. LIV. 216.) folgende Vorschrift. Man läſst bei einer mäſsigen Wärme 100 Th. schwefelsaures Kupfer und 57 Th. kohlensaures Natron schmelzen und erhitzen bis zum Festwerden der Masse. Sie wird hierauf gepulvert und, mit 25 Theilen Kupfer vermischt, zwanzig Minuten lang stark geglühet. Der Rückstand wird nach dem Erkalten gepulvert und ausgewaschen, und man erhält ein Kupferoxydul von schön rother Farbe.

*) Vergl, hiemit auch die Abhandlung von Brandes in Bd. X. S. 266. dieser Annalen. D. R.

Digitized by Google

Goldpurpur,

eine sichere Bereitung desselben

von

Lüdersdorf.

Die bisherigen Bereitungsarten des Goldpurpurs gaben immer ein sehr unsicheres Resultat, da bei der Anwendung *neutraler* oder *wenig saurer* oder *alkalischer* Auflösungen der Niederschlag entweder dunkelbraun oder schwarz ausfällt, oder gelb, braun, röthlich, je nachdem man mehr oder weniger verdünnte oder concentrirte Auflösungen anwendete. Bei Anwendung von *sauren Auflösungen* zur Purpurbildung entsteht zwar kein Niederschlag, allein man hat sehr mit der schnellen Reduction zu kämpfen, welche selbst dann stattfindet, wenn der Säureüberschufs neutralisirt wird. — Es ist deshalb durchaus nöthig zu Mitteln zu greifen, welche den Purpur in dem Augenblick seiner Bildung aufgelöst erhalten, und denselben erst nachher niederzuschlagen, indem bei gleich erfolgendem Niederschlag stets mehr oder weniger ungleichartige Präparate erzielt werden. Man hüte sich jedoch, dieses Aufgelösterhalten des Niederschlags durch Zusatz freier Säure, oder eines Zinnoxydsalzes zu vermitteln, da diese Mittel reducirend (? D. R.), also farbeändernd auf den Purpur einwirken, und gerade aus diesem Grunde die Lösungen möglichst neutral seyn müssen. Das beste Mittel nun, den Purpur bei seiner Bildung aufgelöst zu erhalten, ist die Auflösung von *arabischem Gummi.* Es ist dann leicht, den Purpur mit dem bei seiner Anwendung indifferenten Gummi durch Alkohol niederzuschlagen. Man halte sich demnach genau an die folgende Vorschrift bei der Bereitung des Goldpurpurs.

Eine möglichst säurefreie Goldauflösung erzielt man durch Auflösen von Ducatengold in Königswasser (etwa im 4fachen Gewichte); das sich ausscheidende Hornsilber wird mit destil-

lirtem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser mit der Lösung vereinigt, unfiltrirt bei mäfsiger Hitze so weit abgedampft, dafs unter der entstandenen dicken krystallinischen Salzhaut beim Neigen des Gefäfses nur noch wenig rothe Auflösung hervorquillt. Die erkaltete, ganz fest gewordene Masse löst man sofort in ihrem 10fachen Gewichte destillirten Wassers auf und filtrirt diese Auflösung. Damit dieselbe kein anderes Verhältnifs erhalte, mufs man zum Auswaschen des Filters etwas von dem vorher abgewogenen Wasser hiezu zurückbalten und verwenden. Das Waschwasser fügt man der Auflösung bei. Zur Zinnauflösung, die gleichfalls möglichst säurefrei seyn mufs, kann man sich recht gut des Zinnsalzes der Färber bedienen. Kurz vor dem Gebrauche löse man davon 1 Th. in 4 Th. destillirtem Wasser auf und filtrire die Auflösung. — Die Lösung des arabischen Gummi's, 1 Th. auf 3 Th. heifsen destillirten Wassers, filtrire man gleichfalls, aber durch graues Löschpapier. Zu 3 Unzen dest. Wasser mischt man nun 28 Gran der Gummilösung gehörig hinzu, trägt dann 14 Gr. Zinnsalzlösung hinein, und vermischt sodann das Ganze mit 23 Gr. Goldauflösung. Man spühle die Abwieggefäfse jedesmal sorgfältig nach, damit das Verhältnifs durchaus ungeändert bleibt. Es entsteht nun eine feurig rothbraune Färbung, und es hebt sich der Purpur bei seiner spätern Anwendung in Glas- und Porcellanmalerei aus dieser Nüance gerade am schönsten hervor. Auch wenn man das Gemisch einige Zeit stehen läfst, hebt sich die Farbe röther und nähert sich dem Karmin, da anfänglich das Gummi das Aufeinanderwirken der Auflösungen etwas aufhält. Zum Theil ist dies Höherwerden der Farbe durch die Reduction bewirkt, welche ein Theil der freigewordenen Säuren operirt, nachdem deren reine Oxyde sich vereinigt haben. Diesem, immerhin etwas nachtheiligen Einfluss der Säure begegnet man, wenn man der relativen Quantität Goldauflösung noch 2 Theile

Digitized by Google

Wasser und 10 Gran doppelt kohlensauren Kali's zusetzt, und dieselbe sodann dem auf obige Weise bereiteten Gemisch zugiefst. — Aus der Flüssigkeit gewinnt man nun den Purpur, indem man sie mit gewöhnlichem Spiritus versetzt, bis eine starke Trübung entsteht. Hierzu braucht man von Spiritus zu 75 Proc. Tr. ungefähr das doppelte Gewicht der Flüssigkeit, wenn die Säure durch Neutralisation oder durch doppelt kohlensaures Kali abgestumpft worden war; andernfalls jedoch das Dreifache. Der Purpur fällt nun, etwa innerhalb einer Stunde, in röthlich-braunen, ziemlich dunkeln Flocken nieder, die jedoch blasser und trüber ausfallen, wenn durch einen Ueberschufs von Spiritus sämmtliches Gummi coagulirt ist. Um leichtere Partikelchen, die nach dem Absetzen noch flockig in der Flüssigkeit schweben, schneller zu Boden zu führen, darf man nur die ganze Masse noch einigemal aufrühren und dann der Ruhe überlassen. Die geringe Menge Gummipurpurs, welche von überschüssigem, noch gelöstem Gummi zurückgehalten wird, theilt der Flüssigkeit zwar noch eine deutliche Färbung mit, doch ist es nur bei Behandlung grofser Quantitäten von Vortheil, denselben noch separat auszufällen, da eine äufserst kleine Menge schon eine aufserordentliche Färbungsintensität besitzt. — Die Purpurmasse läfst sich, nachdem man die überstehende Flüssigkeit abgegossen hat, durch neues Uebergiefsen mit etwas Spiritus noch fester coaguliren. Die Masse, welche man auf einem Filtrum hat abtröpfeln lassen, drückt man sodann im Filtrum zwischen grauem Löschpapier vorsichtig und langsam aus, bis sie fest geworden ist und in Platten sich ablösen läfst. Um nun den Purpur von einem Antheil salzsaurem Kali und dem überschüssigen Gummi zu befreien, übergiefst man die Masse in einer Reibschale mit so viel Spiritus von 50 Proc. Tr., dafs die möglichst zerriebene Masse ein weiches Magma darstellt. Das sodann mit gleichem schwachem Spiritus verdünnte Ge-

menge läfst man in einem Hochgefäfs 3 Minuten lang kochen und versetzt die Masse in einem Cylinder mit gleichviel Wasser. Ueber den von der obenstehenden Flüssigkeit gesonderten Niederschlag wird nun doppelt so viel Wasser gegossen und diese Operation nur noch *einmal* wiederholt, um das Wiederauflösen des Purpurs zu vermeiden, in welchem Fall er aufs Neue mit Spiritus niedergeschlagen werden müfste. Den wie oben im Filtrum ausgedrückten Purpur läfst man in einer Porcellanschale austrocknen. Die im Verhältnifs zu sehr kleinem Volumen zusammentrocknende Masse ist dann ganz dunkelfarbig, ohne jedoch schwarz zu seyn, und mehr oder weniger glänzend. Der verwendete Weingeist läfst sich durch einfaches Destilliren der verschiedenen Flüssigkeiten wieder gewinnen.

Der so erhaltene Purpur ist freilich nicht chemisch rein, allein sein Gummigehalt schadet der technischen Anwendung nicht, sondern begünstigt sogar ein innigeres Zusammenreiben mit dem Flusse, was bei einzubrennenden Farben unumgängliches Bedingnifs ist.

Da hingegen der Gummigehalt auch die Farben aufschwellen macht, so ist es nöthig, den Purpur mit verdicktem Terpentinöl aufzutragen, und nicht mit Wasser. Dies beeinträchtigt aber seine Anwendung, da man jetzt alle Schmelzfarben mit Terpentinöl oder Fett pinselrecht macht, nachdem man sie vorher mit Wasser tüchtig gerieben, getrocknet und dann aufs Neue mit verdicktem Terpentinöl so steif als möglich zusammengerieben hat.

(Pharmaceutisches Centralblatt 1834. No. 1.) *)

*) Ueber Goldpurpur vergl. noch mein Handbuch der Pharmacie Bd. I. 4te Aufl. S. 647. Gr.

Digitized by Google

Ueber die Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf Kupfer in der Kälte.

Man nimmt allgemein an, das Kupfer werde in der Kälte von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen. Herr Barruel hat aber durch Versuche bewiesen, dafs dies dennoch geschieht, obgleich erst nach Verlauf einiger Monate. — Er brachte wohlgereinigte Kupferdrehspäne in eine mit einem Glasstöpsel genau verschliefsbare Flasche und füllte dieselbe mit reiner concentrirter Schwefelsäure ganz an. Einen Monat nachher setzte sich an den Wänden der Flasche eine kleine Menge eines braunen Pulvers ab, welches sich den 3ten, 4ten und 5ten Monat noch vermehrte. Zu dieser Zeit bemerkte man auch in der Flasche kleine ungefärbte durchsichtige Krystalle, und den 6ten Monat roch man deutlich schweflige Säure, welche man bis dahin noch nicht bemerkt hatte.

Bei der Untersuchung der abgeschiedenen Substanzen ergab sich, dafs die kleinen Krystalle wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd waren und das braune Pulver Schwefelkupfer. Um zu sehen, ob sich das Schwefelkupfer auf Unkosten der Bestandtheile der schwefligen Säure gebildet habe, brachte Hr. Barruel Kupferdrehspäne in einer wohlverschlossenen Flasche mit frischbereiteter schwefelsäurefreier schwefliger Säure zusammen, und fand in der That nach mehreren Monaten Schwefelkupfer in der Flasche, während die Flüssigkeit sich blau gefärbt und beinahe ganz den Geruch nach schwefliger Säure verloren hatte. Er beobachtete gleichfalls die Bildung von Schwefelkupfer bei der Darstellung der schwefligen Säure mittelst Kupfer und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme.

(Journ. de pharm. Jan. 1834. Ausz.)

Digitized by Google

Platin.

Sauerstoff-Absorbtion des Platins.

Döbereiner hat gefunden, dafs sowohl Platin als Iridium, in höchst feinzertheiltem Zustande (wie beide erhalten werden, wenn man ihre Auflösung in Schwefelsäure mit gewissen organischen Substanzen mischt, dem Einfluſs des Lichts ausgesetzt) beim Trocknen an der Luft das 200- bis 250fache ihres Volumens Sauerstoff absorbiren, ohne sich mit demselben chemisch zu verbinden, und es mit einer Kraft verdichten, die dem Druck von 500 bis 1000 Atmosphären gleich ist. Diese grofse mechanische Empfänglichkeit eines Metalls für Sauerstoff ist bis jetzt ohne Beispiel, und erklärt die früher von Döbereiner beobachteten wunderbaren chemischen Wirkungen jener zwei Metalle in ihrer Berührung mit verschiedenen oxydablen Substanzen und atmosphärischer Luft.

(Poggend. Annal. XXXI. 512.)

Platinsaures Natron.

Wenn eine Auflösung von Platinchlorid mit kohlensäuerlichem Natron vermischt und die gelbe Flüssigkeit dem Sonnenlichte oder einer Temperatur von 100° C. mehrere Tage lang ausgesetzt ist, so scheidet sich nach Döbereiner ein chromgelber, theils körniger, theils pulveriger Niederschlag darin ab, welcher aus Platinoxyd und Natron besteht und den Döbereiner platinsaures Natron nennt. Durch Erhitzen gibt es Wasser und Sauerstoff aus und wird schwarz, das Natron kann dann durch Wasser ausgezogen werden; das rückständige schwarze Oxyd scheint ein Gemenge von Platin und Pla-

Digitized by Google

tinoxyd zu seyn. Essigsäure entzieht dem Salze alles Natron und es bleibt ochergelbes Platinoxyd zurück.

Durch Ameisensäure wird das platinsaure Natron, bei Mitwirkung gelinder Wärme, unter starker Entwickelung von Kohlensäure zersetzt. Das reducirte Platin erscheint als schwarzes Pulver, Platinmohr, welches augenblicklich glühend wird, wenn man es auf ein mit Alkohol schwach befeuchtetes Blättchen Druckpapier streut.

Oxalsäure löst das platinsaure Natron beim Erhitzen unter Entwickelung von Kohlensäure auf zu einer dunklen Flüssigkeit, die beim Erkalten erst grün und dann dunkelblau wird, worauf bald kleine nadelförmige Krystalle von dunkel kupferrother Farbe und Metallglanz entstehen, die *oxalsaures Platinoxydul* sind. Die Krystalle verpuffen beim Erhitzen ohne Fulmination, wobei Wasser und Kohlensäure auftreten.

Platinsaurer Kalk.

Den *platinsauren Kalk*, nach Herschel, hält Döbereiner für eine Verbindung von Platinchlorid mit platinsaurem Kalk. Beim Glühen im Platintiegel hinterläfst er ein *dunkelviolettes* Pulver, welches sich beim Befeuchten mit Wasser erhitzt, und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in Chlorcalcium, Kalk und ein *dunkelviolettes* Platinoxyd sich zerlegen läfst, welches Döbereiner für das reine Platinoxydul hält. Dieses löst sich in keiner Sauerstoffsäure auf, nimmt aber Oxalsäure auf, wenn es lange damit erhitzt wird, und verwandelt sich durch Behandeln mit Ameisensäure unter Entwickelung von Kohlensäure in Platinmohr. Dieses Platinoxydul enthielt in 100 Theilen 92,204 Metall und 7,796 Sauerstoff.

(Poggend. Annal. XXVIII. 180.)

Osmium-Irid.

Ueber die im Ural vorkommenden krystallisirten Verbindungen von Osmium und Iridium hat G. Rose (in Poggend. Annal. XXIX. 452.) nähere Bestimmungen mitgetheilt.

Das *Osmium-Irid* von *Rewiansk* findet sich in Körnern und Krystallen. Letztere sind Combinationen eines Hexagondodecaëders mit einem sechsseitigen Prisma; durch Vorherrschen der geraden Endfläche erscheinen sie gewöhnlich tafelartig, und sind parallel der Endfläche ziemlich vollkommen spaltbar. Ihre Farbe ist zinnweifs, etwas dunkler als gediegen Antimon, metallisch glänzend; Härte die des Quarzes; spec. Gewicht 19,386, 19,471. Es verändert sich vor dem Löthrohr auf Kohle nicht, und riecht dabei nicht nach Osmium. Im Kolben mit Salpeter geschmolzen riecht es nur wenig nach Osmium und bildet nach dem Erkalten eine grüne Masse.

Das *Osmium-Irid* von *Nischno-Tagilsk* hat dieselben Formen und Winkel wie das vorige. Es ist blaugrau, ungefähr wie Antimonglanz; hat eine Quarzhärte; spec. Gewicht bedeutend gröfser, 21,118. Vor dem Löthrohr schmilzt es nicht auf Kohle, verliert aber seinen Glanz, und verbreitet einen durchdringenden Geruch nach Osmium.

Da diese beiden Verbindungen von Osmium und Iridium gleiche Krystallformen haben, so bestätigt dieses die von Berzelius ausgesprochene Vermuthung, dafs diese beiden Metalle isomorph sind. Da die bleigraue Verbindung mehr Osmium enthält als die zinnweifse, und ein gröfseres spec. Gewicht hat, als diese, so folgt daraus auch, dafs das reine Osmium specifisch schwerer ist als das reine Iridium, es mufs daher auch schwerer seyn als seine Verbindung mit Iridium, deren spec. Gewicht schon bis auf 21,118 steigt.

Ueber einen Körper, der schwerer als Platin ist.

Im Platinsand am Ural haben sich silberweifse Körner gefunden, welche grofse Härte und ein bedeutenderes spec. Gewicht als das Platin besitzen, und welche Breithaupt, da das Iridosmin von Nischno-Tagilsk ein spec. Gewicht = 21,511 bis 21,698 besitzt, für gediegenes Iridium hält. Das spec. Gewicht dieser Körner ist nach dem Mittel aus 5 brauchbaren Wägungen = 23,550 zwischen 11° und 13° R.

(Schweigg. Journ. LXIX. S. 1—6.)

Darstellung verschiedener Amalgame.

(Vergleiche Bd. X. S. 89.)

Herrn R. Boettger in Mühlhausen ist es gelungen, vermittelst eines Natriumamalgams, welches 1 Proc. Natrium enthielt, mehrere andere Amalgame darzustellen:

Eisenamalgam erhielt er, indem er das Natriumamalgam in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul brachte. Das Quecksilber des Natriumamalgams vereinigte sich hierbei unter Wasserstoffentwickelung mit dem Eisen zu einem dickflüssigen Amalgam. Kleine Kugeln desselben folgen einem starken Magnet; an der Luft hält es sich einige Tage durch eine dünne Oxydschicht gegen die weitere Einwirkung derselben geschützt; an der Luft erhitzt verbrennt das Eisen mit einer schönen Feuererscheinung, während bei der Destillation unter Abschlufs der Luft metallisches Eisen zurückbleibt.

Baryumamalgam erhielt er durch Einbringen des Natriumamalgams in eine Chlorbaryumlösung. Das unter schwacher Gasentwickelung entstandene Amalgam ist etwas voluminös, zu einem dünnen Brei zerknetbar, zersetzt sich in der Lösung

Digitized by Google

schnell, läfst sich aber, trocken in Steinöl gebracht, aufbewahren. An der Luft verwandelt sich das darin enthaltene Baryum in einigen Tagen in kohlensauren Baryt.

Strontiumamalgam läfst sich wie das vorhergehende darstellen; es ist weniger fest als das vorige und viel weniger beständig.

Calcium-, Magnium- und *Aluminium-Amalgam* liefsen sich bis jetzt nicht auf die obige Weise darstellen; allein zur Darstellung des Ammoniumamalgams fand Böttger das Natriumamalgam besser als das Kaliumamalgam, indem das erhaltene Amalgam ein gröfseres Volumen erlangt und sich länger hält.

(Journ. f. d. pr. Chemie I. S. 300.)

DRITTER ABSCHNITT.

Organische Säuren.

Bernsteinsäure.

Reagens für Beimischung von Weinsteinsäure.

Um reine oder empyreumatisch-ölige Bernsteinsäure auf einen möglichen Gehalt von Weinsteinsäure im Fall einer Verfälschung zu prüfen, bedient man sich nach Winckler zweckmäfsig der Einwirkung der Chromsäure, welche durch Weinsteinsäure reducirt, aber von Bernsteinsäure nicht merklich verändert wird. Behufs der Prüfung nimmt man einige Grane der verdächtigen Bernsteinsäure und eben so viel doppelt chromsaures Kali, und übergiefst dieses in einer weifsen Glasröhre mit der 4 — 6fachen Menge destillirtem Wasser.

Die Flüssigkeit, die anfangs hell orangenroth erscheint, färbt sich nach und nach dunkler unter Temperaturerhöhung und Entwickelung von Kohlensäure; wendet man ½ — 1 Drachme chromsaures Kali und eben so viel Weinsteinsäure an, so steigt die Temperatur bis zum heftigen Kochen, und die Flüssigkeit ist nach beendeter Reaction undurchsichtig, im Schatten beinahe schwarz und bei einfallendem Lichte dunkelgrünlichblau. Beträgt der Weinsteinsäuregehalt nur 1 — 2 Procent, so ist die Färbung zwar unbeträchtlich, wird aber selbst dem weniger geübten Auge noch erkennbar seyn, besonders wenn das Gemisch nach einiger Zeit neben eine in demselben Verhältniſs bereitete Auflösung des reinen doppelt chromsauren Kali's aufgestellt wird.

Die Traubensäure verhält sich der Weinsteinsäure ähnlich, nur tritt die Reaction nicht so schnell ein. Citronensäure, so wie die bekanntesten der übrigen organischen Säuren, Essigsäure, Ameisensäure u. s. w., wirken entweder gar nicht oder erst nach längerer Zeit zersetzend auf das doppelt chromsaure Kali.

(Buchn. Repert. XLVI. 466.)

Benzoesäure.

Darstellung.

Nach S. W. Brown enthalten die weiſsen Stücke der Benzoe keine 8½ Procent Säure, während er aus den braunen Theilen 13 Procent erhielt.

Aus Tolubalsam und anderen Balsamen, die Benzoesäure enthalten, kann man sie durch bloſses Auskochen mit Wasser darstellen. Tolubalsam gab 9, Styrax 5 und Perubalsam 4½ Procent Benzoesäure auf diese Weise.

(Journ. of the Philad. Soc. July 1833; Journ. de Pharmac. XX. 39.)

Digitized by Google

Notiz über die Meconsäure;

von

M. Robiquet.

In Bd. VII. Heft 3. dieser Annalen ist die Ansicht des Hrn. Robiquet, dafs die Meconsäure und die von ihm Parameconsäure genannte Säure isomerisch seyen, von Hrn. Prof. Liebig widerlegt und gezeigt worden, dafs die letztere Säure beim Kochen der Meconsäure mit Wasser entsteht, indem diese 1 At. Kohlensäure verliert.

Hr. Robiquet hat seine Analysen dieser beiden Säuren wiederholt und Resultate erhalten, die sich denen des Hrn. Prof. Liebig sehr nähern. Er hat ferner Meconsäure in einem Quecksilberbade der trocknen Destillation unterworfen und gefunden, dafs sie (die wasserhaltige Säure) bei 170° ihr Wasser verliert und bei 200° reine Kohlensäure abgibt, während in der Retorte eine aus kleinen krystallinischen Blättchen bestehende aschgraue Masse zurückblieb, welche sich auch durch eine weitere Temperaturerhöhung bis zu 230° nicht mehr veränderte. Sie löste sich bei 80° nur in einer sehr grofsen Menge Wasser, ohne beim Kochen Kohlensäure auszugeben, und setzte beim Erkalten eine grofse Menge eines leicht gelblichen krystallinischen Pulvers ab, welches alle Eigenschaften der Parameconsäure (von Hrn. Prof. Liebig Metameconsäure genannt) besafs.

Diese Thatsachen stimmen, bemerkt Hr. Robiquet, ohne Zweifel sehr gut mit den von Hrn. Liebig beobachteten überein, denn man kann das Auftreten des erhaltenen Wassers einer zufälligen Ursache zuschreiben, z. B. einer theilweisen anderweitigen Zersetzung der Säure; wenn man aber diese Beobachtung mit der Bildung des Farbstoffs zusammenhält, welcher bei der Behandlung der Meconsäure in siedendem Wasser gleichzeitig mit der Kohlensäure erscheint, so

Digitized by Google

wird es, bemerkt Hr. Robiquet, sehr wahrscheinlich, dafs die Verwandlung der Meconsäure in Metameconsäure nicht einzig mit der Bildung der Kohlensäure zusammenhängt. *)

Hr. Robiquet hat bei der Darstellung des Morphins nach der Grégory'schen Methode lange Zeit hindurch, sonderbarer Weise keine Spur meconsauren Kalk, sondern statt dessen schwefelsauren Kalk erhalten. Dies scheint die von Hrn. Dupuy aufgestellte Meinung, als sey das Morphin im Opium nicht an Meconsäure, sondern an Schwefelsäure gebunden, zu bestätigen. Soviel ist gewifs, dafs derselbe zu verschiedenen Malen schwefelsaures Morphin erhielt, als er concentrirte Opiumlösungen lange Zeit stehen liefs. Es wurde aber auch oft schwefelsaures neben meconsaurem Morphin gleichzeitig erhalten; es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs gewisse Opiumsorten das Morphin an Schwefelsäure und andere an Meconsäure gebunden enthalten, oft auch an beide Säuren zugleich in veränderlichen Verhältnissen.

(Journ. de pharm. Febr. 1834. Ausz.)

Ameisensäure.

Bildung bei Zersetzung des Weingeistes mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

Die Behauptung C. G. Gmelin's, dafs sich bei Destillation von verdünntem Weingeist mit Schwefelsäure und Braunstein Ameisensäure bilde, wurde von Döbereiner für unrichtig erklärt. L. Gmelin in Heidelberg hat deshalb diese Versuche wiederholt, und gefunden, dafs sich dabei viel Ameisensäure bildet, nebst einer kleinen Menge von Essigsäure.

(Poggend. Annalen Bd. XXVIII. 508.)

*) Vergl. diese Annalen Bd. VII. S. 239. D. R.

Digitized by Google

Lampensäure

ist nach Hrn. Arthur Connel keine eigenthümliche Säure, sondern vielmehr ein Gemisch von Essigsäure und Ameisensäure. Die zu seinen Versuchen nöthige Lampensäure bereitete er, indem er über Aether in einem grofsen Becher einen glühend gemachten Platinschwamm aufhing und einen Trichter mit darauf befestigtem Helm darüber stürzte, so dafs die unter beständigem Glühen des Platinschwamms reichlich gebildete Lampensäure theils vom Trichter, theils durch den Helm abfliefsend gesammelt werden konnte.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gekocht, schied sich Quecksilber metallisch aus unter Aufbrausen, Quecksilberoxydsalz aber unter denselben Umständen salpetersaures Quecksilberoxydul, wodurch Hr. A. Connel die Gegenwart der Essigsäure für bewiesen hält. Das mit der Lampensäure erhaltene Bleisalz durch Waschen mit kaltem Wasser von dem essigsauren Salz getrennt und mit Schwefelsäure destillirt, gab ihm die Ameisensäure, welche, mit Magnesia gesättigt, ein krystallisirtes Salz gab.

(Edinb. new phil. Journ. No. 28. S. 231.)

Entdeckung und Unterscheidung der Weinsteinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure.

Diese Säuren kann man im freien Zustande nach H. Rose selbst in sehr geringen Mengen durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser unterscheiden. Man löst sie in der geringsten Menge Wasser auf, und setzt einen Ueberschufs von klarem gesättigtem Kalkwasser zu.

Weinsteinsäure und Traubensäure geben schon in der Kälte einen Niederschlag, wovon der erstere sich durch Zusatz

Fig: 8.

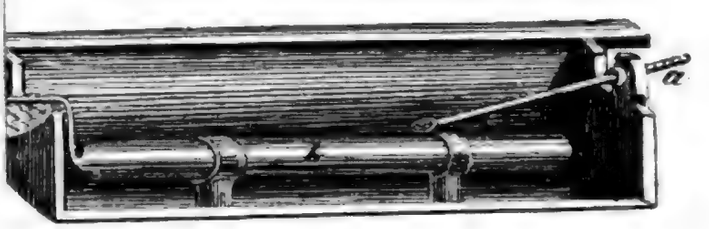


Fig: 9.

Fig: 10.

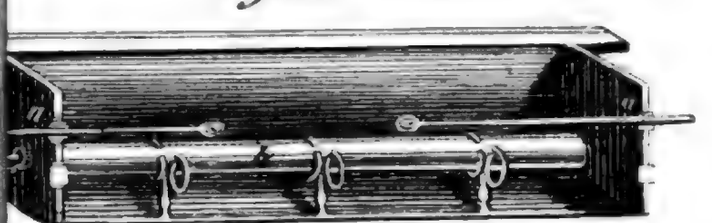
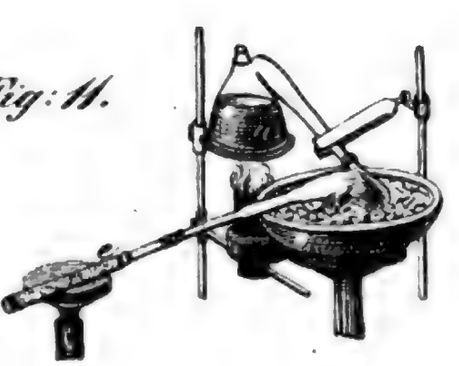


Fig: 11.



Anzeige

das Archiv der Pharmacie des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland für 1835 betreffend.

Der Apotheker-Verein im nördlichen Teutschland hat nach mehrseitig geäussertem Wunsche das Archiv, sein wissenschaftliches Organ, als wieder für sich bestehende Zeitschrift fortzusetzen, in den desfalls gehaltenen letzteren Directorial-Conferenzen im Interesse der Anstalt beschlossen:

Mit dem nächsten Jahre wird das Archiv als für sich bestehende Zeitschrift wieder erscheinen.

Es wird den Titel führen: Archiv der Pharmacie des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland. Der Oberdirektor des Vereins, Dr. Brandes, wird die Redaction besorgen.

Zur Erleichterung für neue Theilnehmer wird eine neue oder zweite Reihe der Bändezahl eröffnet werden.

Jeden Monat wird ein Heft von 6 bis 8 Bogen erscheinen, von denen drei Hefte einen Band bilden werden.

Der Inhalt der Hefte wird nach den verschiedenen Theilen der Pharmacie in verschiedene Abtheilungen gebracht werden: Physik, Chemie, Apparate und Geräthschaften, Naturgeschichte, Pharmakognosie, Toxikologie, Therapie u. s. w.

Es wird zwar vorzugsweise auf rein pharmaceutische Gegenstände Rücksicht genommen werden, doch wird man auch neue Entdeckungen des In- und Auslandes in den die Pharmacie berührenden Zweigen der Naturwissenschaften stets berücksichtigen, besonders wenn sie für diese Wissenschaften selbst von bedeutendem Einfluss sind, und daher auch indirekt

diesen mehr oder minder auf die wissenschaftliche Fortbildung der Pharmacie erstrecken.

Das Direktorium des Vereins ladet demnach zu zahlreicher Theilnahme für die neue Reihe des Archivs ein, und ersucht zugleich die Herren Gelehrten und insbesondere die Herren Pharmaceuten, Ihre für das Archiv geeigneten Arbeiten dieser Zeitschrift gütigst mitzutheilen, und diese Beiträge unter Addresse der Redaction oder der Verlagshandlung einzusenden.

Beschlossen in den verschiedenen Direktorialconferenzen im Juni, Juli und August zu Herford, Minden, Salzuflen und Lemgo.

Das Direktorium des Vereins.

Aschoff, Brandes, Du Menil, Overbeck, Wilke, Witting.

Die unterzeichnete Buchhandlung hat wiederum den Verlag der neuen Fortsetzung dieser beliebten Zeitschrift übernommen. Ueberzeugt von dem Fleisse und der Sorgfalt der Redaction wird sie auch ihrerseits kein Opfer scheuen, um das Archiv auch in seinem Aeussern angemessen auszustatten, und für gutes Papier, saubern Druck, sorgfältige Abbildungen und prompte Expedirung der Hefte nach Kräften sorgen. Um ihrerseits rücksichtlich des Preises des Archivs auch das Möglichste zu leisten, ist derselbe auf 6 Rthlr. für den completen Jahrgang festgestellt worden. Die Bestellungen werden möglichst bald erbeten, damit in der Expedition der einzelnen Hefte keine Zögerung eintrete. Das erste Heft wird binnen kurzem die Presse verlassen, und in allen soliden Buchhandlungen zur Einsicht offen liegen.

Lemgo im September 1834.

Meyersche Hofbuchhandlung.

Digitized by Google

einer kleinen Menge Salmiaklösung wieder auflöst, letzterer dazu aber einer bedeutenden Menge bedarf.

Beide Säuren kann man eben so gut dadurch unterscheiden, daſs Gypswasser durch Traubensäure nach einiger Zeit getrübt wird, von Weinsteinsäure aber nicht.

Citronensäure gibt, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, mit Kalkwasser erst beim Kochen einen Niederschlag, der bei geringen Mengen der Säure beim Erkalten wieder verschwindet.

Aepfelsäure endlich gibt mit Kalkwasser weder in der Kälte, noch in der Wärme einen Niederschlag.

(Poggend. Annalen Bd. XXXI. S. 209.)

Bereitung der reinen Milchsäure nach Mitscherlich.

Am leichtesten gewinnt man die Milchsäure aus den Molken, welche man bis auf den sechsten Theil ihres Gewichts abdampft und filtrirt; durch Zusatz von Kalkerde fällt man die Phosphorsäure, und aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man wieder durch Oxalsäure die überschüssig zugesetzte Kalkerde ab. Die wiederum filtrirte Flüssigkeit dampft man zur Syrups-Consistenz ab, und zieht die Milchsäure mit Alkohol aus, wobei besonders der Milchzucker zurückbleibt. Die spirituöse Flüssigkeit gieſst man ab, dampft sie ein, löst sie in Wasser und verbindet die Milchsäure mit Bleioxyd, indem man sie mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt; hierauf fällt man die filtrirte Auflösung des milchsauren Bleioxyds mit schwefelsaurem Zinkoxyd, wodurch schwefelsaures Bleioxyd, welches unlöslich zu Boden fällt, und milchsaures Zinkoxyd, welches gelöst bleibt, gebildet werden. Die Auflösung dampft

man alsdann ab, bis sie eine Krystallhaut zeigt, und erhält daraus das milchsaure Zinkoxyd, welches nur wenig in Wasser löslich ist, in braunen Krystallen, die durch Umkrystallisiren ganz weifs werden. Diese nun löst man wieder in Wasser auf und setzt zu der Auflösung Baryterde hinzu; das Zinkoxyd wird ausgeschieden, und in der Auflösung ist milchsaure Baryterde enthalten, die man durch Schwefelsäure zerlegt. Die reine Milchsäure, welche man erhält, wenn diese Flüssigkeit abdampft, bildet eine klare, farblose, syrupsdicke Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack, welche geruchlos ist, sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen auflöst und nicht krystallisirt.

(Mitsch. Lehrb. d. Ch. I. S. 450—451; 2te Aufl. S. 566.)

Carthaminsäure.

Zur Darstellung carthaminsaurer Salze benutzt Kastner durch Saflor rosenroth gefärbte Zeuge. Lösungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron und Ammoniak entziehen der Seide den Carthaminsäuregehalt, und lassen ihn so mittelst Wechselzersetzung an andere Oxyde übertragen. Schwefelsäure scheidet dann z. B. vom Bleioxyde leicht die in Weingeist lösliche Carthaminsäure.

(Kastner's Archiv f. Chem. u. Meteorol. VII. 414.)

Hippursäure.

Die Hippursäure hat Boutin auf folgende Weise sehr schön krystallisirt erhalten.

Der Harn von Herbivoren wird concentrirt, alsdann eine gewisse Portion Salzsäure zugefügt; es bildet sich ein reich-

licher Niederschlag, welcher mit kleinen Quantitäten kaltem Wasser ausgewaschen, und dann durch zwei- bis dreimaliges Lösen in Alkohol gereinigt wird. Die letzte Auflösung gibt sehr weifse Krystalle.

(Journ. de pharmac. XX. 176.)

Aesculinsäure.

Bildung aus Saponin.

Das Saponin ist von Fremy auch in der Frucht von Aesculus Hippocastanum aufgefunden worden. Bei der Untersuchung dieses Stoffs fand er das merkwürdige Resultat, dafs das Saponin durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure unter Einflufs der Wärme in ein weifses saures Pulver verwandelt wird, welches Fremy mit dem Namen *Aesculinsäure* bezeichnete.

Diese Säure ist fast geschmacklos, schwerlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und kann aus dieser Auflösung krystallisirt erhalten werden. Durch Salpetersäure wird sie in ein gelbes, wahrscheinlich saures, Harz verwandelt. Sie verbindet sich mit den Basen.

Das aesculinsaure Ammoniak und Kali sind löslich in Wasser, und ertheilen demselben ein gallertartiges Ansehen. Sie können aus schwachem Alkohol krystallisiren. Die andern Aesculate sind unlöslich in Wasser, mehrere aber können aus schwachem Alkohol krystallisiren.

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs ein Rückhalt von Kali die Aesculinsäure im Saponin Bussy's sättige. Denn beim Verbrennen von Saponin erhielt Fremy kaum 2 Procent Rückstand, welcher aus kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk bestand.

Die Meinung, dafs die Aesculinsäure im Saponin mit

einer besondern organischen Materie verbunden sey, welche verhindere, die Eigenschaften der Säure zu zeigen, läfst sich nicht wohl annehmen. Es müfste auffallend seyn, dafs diese Säure durch ein so starkes Band von einer unbekannten vegetabilischen Materie zurückgehalten würde. Wahrscheinlich ist die Aesculinsäure nichts als eine Umwandlung des Saponins.

(Journ. de Pharmac. XX. 243.)

Weinschwefelsäure.

Weinschwefelsaures Ammoniak.

Dieses Salz ist von Richard Marchand näher untersucht worden. Man kann es durch unmittelbare Vereinigung von Weinschwefelsäure und wässrigem Ammoniak erhalten; besser aber, wenn man weinschwefelsaures Blei oder Baryt mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Durch Selbstverdunsten der Flüssigkeit erhält man grofse Krystalle. Sie sind luftbeständig, durchsichtig, leichtlöslich in Wasser, weniger in Aether und Alkohol; schmelzen bei 50° C., erst bei 108° C. erfolgt Zersetzung, da die meisten andern der bekannten weinschwefelsauren Salze schon bei geringerer Erhitzung zersetzt werden, und keins ohne Veränderung geschmolzen werden kann. Beim Schmelzen verliert das weinschwefelsaure Ammoniak kein Wasser, denn es verändert nicht im Mindesten sein Gewicht; bei 108° C. entwickelt es *Alkohol*, dem weder Weinöl noch Schwefelsäure beigemischt ist. Gegen Ende der Operation läfst sich eine Spur Aether durch den Geruch entdecken; zuletzt, bei noch erhöhterer Temperatur, entwickelt sich Schwefelsäure aus dem Rückstande, welcher sich später bis auf eine Spur Kohle ebenfalls verflüchtigt.

(Poggend. Annal. XXVIII. 235.)

VIERTER ABSCHNITT.

Organische Bildungstheile von Pflanzen, als: Alkaloide, Fette, Harze, Zucker, Gummi, Stärkmehl, Farbstoffe und deren Producte.

Schwefelsaures Morphin im Opium.

Robiquet behauptet, wie schon früher Dupuy, dafs sich das Morphium im Opium als schwefelsaures und nicht als meconsaures Salz befinde. Da aber dargethan ist, dafs man oft meconsauren Kalk mit schwefelsaurem Kalk gemengt erhält, bei Behandlung des Opiums durch salzsauren Kalk, so ist wahrscheinlich, dafs sich das Morphin bald als schwefelsaures, bald als meconsaures Salz darin befinde, und dafs im meisten Opium beide Salze vereinigt vorkämen.

(Annal. de Ch. et de Ph. LIII. p. 430.)

Codein.

Winckler stellt das Codein auf folgende Weise dar: Das Opium wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak versetzt, um das Morphin auszuscheiden, dann mit Chlorcalcium zur Scheidung der Meconsäure. Die färbende Materie scheidet er jetzt durch Bleiessig ab, zerlegt den Ueberschufs desselben mit Schwefelsäure, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Aetzkali, läfst den Ueberschufs desselben an der Luft Kohlensäure anziehen, schüttelt mit Aether, woraus sich dann nach freiwilligem Verdampfen das Codein als durchscheinende unkrystallisirte Verbindung scheidet, welche mit Salzsäure krystallisirtes Salz gibt.

(Buchner's Repertor. Bd. 45. S. 459.)

Solanin.

Das Solanin, welches Spatzier aus dem Safte der zerriebenen Kartoffeln darstellte durch Fällen mit Aetzammoniak, hat Buchner näher untersucht, und gefunden, dafs darin phosphorsaure Ammoniak-Magnesia im bedeutenden Ueberschufs vorhanden ist, nebst phosphorsaurem Kalk, und eine in Essigsäure und Alkohol unlösliche Materie; dabei findet sich in diesem Niederschlage etwas Solanin, das ohngefähr 2 Procent darin beträgt.

(Buchn. Repert. XLVIII. 345.)

Chinin, Cinchonin, Morphin, Strychnin, Salicin,

in wässerigem Alkohol gelöst, sollen nach Blengini, mit Brom oder einer Auflösung von Iod in wässerigem Weingeist versetzt, beim Eindampfen saure Dämpfe entwickeln und krystallisirte Salze geben, welche sich wie bromwasserstoffsaure und iodwasserstoffsaure Salze verhalten. Zugleich sollen sich brom- und iodsaure Salze bilden.

Wir übergehen das Einzelne dieser oberflächlich angestellten Versuche, deren allgemeines Resultat mit den Versuchen von Pelletier übereinstimmt.

(Journ. de chimie medicale. März 1834. S. 147)

Ueber das sogenannte Chinidin.

Von Henry und Delondre wurde vor einiger Zeit ein Stoff beschrieben, den sie bei Bereitung des Chinins erhalten hatten, der von letzterem verschieden schien, und den sie deshalb Chinidin nannten. Eine genauere Reihe von Versuchen

Digitized by Google

über diese Substanz, und besonders ihre Salzverbindungen und die Elementaranalyse zeigten indessen, dafs sie mit dem Chinin identisch und ein krystallisirbares Hydrat desselben sey! Man kann dieses sehr leicht auf folgende Weise darstellen: Man nimmt ein reines, von aller gelber Materie freies Chininsalz, löst dieses in einer grofsen Menge Wasser, präcipitirt das Alkaloid durch Ammoniak, und wäscht den körnigen, harzähnlichen Niederschlag aus, löst ihn in Alkohol bei 32° C. Wärme und setzt so viel Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit milchigt wird; man läfst sie an freier Luft stehen, und in wenigen Tagen verändern sich die niedergefallenen harzigen Theile in strahlige Krystalle. Diese sind sechsseitige Prismen, die in der Wärme weich werden, dann ein weifses Pulver darstellen und bei 150 bis 155° zu einem gelblichen zerreiblichen Harze werden.

(Journ. de pharmac. XX. 157.)

Buxin

aus Buxus sempervirens

will Couerbe auf die Weise rein und krystallisirt erhalten haben, dafs er aus der schwefelsauren Verbindung das Harz mittelst Salpetersäure abschied und dann das Buxin aus der so gereinigten schwefelsauren Verbindung niederschlug.

(Journ. de pharmac. 1834. Jan.)

Darstellung des reinen Digitalins;

vom

Apotheker *Lancelot* in Chatillon.

Das wässerige Extract von Digitalis wird bei einer Wärme von 40° C. mit Alkohol von 36° zu wiederholten Malen aus-

gezogen; er nimmt die ganze Bitterkeit auf, und läfst eine braune geschmacklose Masse ungelöst. Durch Verdunsten der spirituösen Auflösung erhält man ein braunrothes, durchsichtiges, sehr hygroskopisches Extract, welches das unreine, aber saure Digitalin nach Le Royer ist.

Um dasselbe rein darzustellen, löst man es wieder auf und setzt der Auflösung ihr achtfaches Gewicht salzsaures Wasser zu (3 med. Unzen Salzsäure auf 2 Pfund Wasser). Es bildet sich ein häufiger gelblicher, flockigter Niederschlag, welcher sich durch Zusatz von frischem Wasser noch vermehrt. Dieser ist reines, aber noch gefärbtes Digitalin. Ein grofser Theil desselben bleibt noch in der sauren Flüssigkeit gelöst; wenn aber einmal durch die Säure die natürliche Verbindung desselben zerstört ist, so wird dieses Digitalin durch eine Auflösung von Kali leicht niedergeschlagen. Die Flüssigkeit verliert dadurch gänzlich ihre Bitterkeit; ein Ueberschufs von Kali löst den Niederschlag nicht wieder auf. Dieser wird ausgewaschen und in mäfsiger Wärme getrocknet; er stellt dann eine braune, auf dem Bruch harzartige glänzende Masse dar, die ein gelbliches Pulver liefert.

Wird dieses gefärbte Digitalin in Alkohol aufgelöst und einigemal mit Thierkohle behandelt, so erhält man eine fast farblose Auflösung, welche beim Verdunsten Flocken fallen läfst, die sich am Boden zu einer körnigten, krystallinischen, glänzenden, wenig gefärbten Masse vereinigen.

Das auf diese Weise erhaltene Digitalin ist scharf, an der Luft unveränderlich, grünt den Veilchensaft und macht geröthetes Lackmuspapier wieder blau. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es erst rosenroth, nachher olivengrün gefärbt. Es löst sich in Säuren auf und wird durch Wasser daraus niedergeschlagen. *) Diese sauren Auflösungen sind

*) Eine besondere und zu beachtende Eigenschaft. D. R.

sehr bitter. Das wässerige Infusum von Digitalis wird durch Säuren reichlich niedergeschlagen, und man wird dadurch direct das Digitalin darstellen können, wenn man vorher den gröfseesten Theil der färbenden Materie durch Kalkmilch oder durch Bleiessig entfernt hat und dann wie oben angeführt verfährt.

Dr. David hat mit dieser Substanz einige Versuche in Herzkrankheiten gemacht. Es geht daraus hervor, dafs sie das wirksame Princip der Digitalis ist; dafs aber ihre Wirkung in Vergleich mit der gebräuchlichen Dosis des Pulvers schwächer ist als dieses, dieses liegt vielleicht an der sauren oder alkalischen Beschaffenheit des Magensaftes; auch könnte vielleicht die Wärme des Magens die Wirkung des Digitalins modificiren.

(Observateur de l'Indre 1833. Gazzetta eclettica di Farmacia anno II. p. 197.)

Cusparin.

Diese Substanz aus der ächten Angusturarinde (Cusparia? D. R.) hat Saladin auf folgende Weise dargestellt. Eine mit Alkohol in der Kälte bereitete Tinctur von ächter Angusturarinde überläfst man einer langsamen Verdunstung und bemerkt dann nach einigen Tagen, wenn der Rückstand einer niedrigen Temperatur von — 0° C. und noch niedriger ausgesetzt war, eine Art warzenförmiger undeutlicher Krystallisation, in einem Magma von färbenden und extractiven Materien eingehüllt. Nach Abgiefsen der Flüssigkeit, Ausdrücken und Abwaschen mit wenig Wasser erhält man regelmäfsiger erscheinende Krystalle, welche durch wiederholte Behandlung mit Alkohol von 0,834 spec. Gew., Schütteln mit ein wenig frischgefälltem Bleioxydhydrat und Aether von den damit noch vereinten färbenden und fetten Materien gesondert werden.

Das Cusparin bildet beim Krystallisiren in einer niedrigen

Digitized by Google

Temperatur (6 bis 8° — 0) nadelförmige und in concentrischen Gruppen vereinigte, so wie tetraedrische Krystalle. Es reagirt weder sauer noch basisch. Die Krystalle lösen sich in Alkohol; die Auflösung schmeckt bitter, frisch und etwas beifsend. In Säuren löst es sich mit Leichtigkeit auf, und während man diese Auflösung concentrirt, bildet sich darin ein weifser, flockigter, hartnäckig sauer reagirender Niederschlag, der aber nur dieselbe Substanz im Hydratzustande zu seyn scheint. Namentlich verhalten sich so Essigsäure und besonders Salzsäure.

In ätherischen Oelen und Aether ist das Cusparin unlöslich. In Wasser löst es sich in geringer Menge; 100 Wasser lösen bei + 15° C. 5,45, bei 60° 7,17, bei 100° 11,04. In 100 Alkohol von 0,8356 bei 12° C. lösen sich 37 Cusparin.

Fluorwasserstoffsäure, Hyposalpetersäure und Salpetersäure färben das Cusparin grünlichgelb; durch Schwefelsäure wird es rothbraun. Durch Iodsäure und Chlorwasserstoffsäure zeigt es keine merkliche Veränderungen; seine Auflösungen werden durch Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze, durch Bleizucker, Bleiessig und Zinnsalz nicht getrübt. Es unterscheidet sich durch diese Charaktere vom Brucin, und theilt mit demselben und dem Salicin die Eigenschaft, durch saures salpetersaures Quecksilber purpurroth sich zu färben. Durch Galläpfeltinctur wird es aus seinen wässerigen und geistigen Solutionen reichlich niedergeschlagen. In Alkalien löst es sich zum Theil auf, ohne Veränderung zu erleiden. Durch Chlor wird es blafsgelb gefärbt, durch Brom und Ioddampf braun.

Bei einer Hitze von 45° fängt das Cusparin an ruhig zu flieſsen, verliert 23,09 seines Gewichts, und wird erst nahe bei 133° zersetzt; es verbrennt ohne merklichen Rückstand, ohne Spuren von Sublimation oder Phosphorescenz zu zeigen. Es scheint keinen Stickstoff zu enthalten.

Selbst in ziemlichen Dosen ist das Cusparin nicht giftig, es nähert sich dem Chinin, Gentianin und Salicin in seinen

Wirkungen. Dargestellt durch Behandeln des wässerigten Extractes der Angustura mit Alkohol, Thierkohle, Krystallisation u. s. w., erhält man ohngefähr $^{13}/_{1000}$ des Gewichts der Rinde an Ausbeute.

(Journ. de Chim. med. IX. 388.) *)

Elaterium.

Eine Arbeit hierüber findet sich von Cl. Marquart in Bonn in Buchner's Repertorium Bd. XLVI. S. 8. Die fast reifen Früchte wurden Ende Juli, bevor sie ihre Saamen mit dem Safte der Frucht ausspritzten, zerstofsen ausgepreſst, der Saft im Wasserbade verdampft, das erhaltene Extract mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol von den Tincturen abdestillirt, und der noch warme Rückstand in kochendes destillirtes Wasser gegossen. Nach dem Erkalten fand sich das *Elaterin* in kleinen Nadeln am Boden des Gefäſses. Es läſst sich auf einem Filter sammeln, mit Wasser auswaschen und von beigemengtem Chlorophyll durch Schwefeläther trennen, den man tropfenweise darauf fallen läſst.

Das gereinigte Elaterin ist weiſs, fast geschmacklos, nur etwas scharf, *in Alkohol gelöst* aber schmeckt es auſserordentlich bitter. In Alkohol ist es leicht löslich, schwieriger in Aether; es reagirt weder sauer noch alkalisch. In kaltem Terpentinöl ist es wenig löslich, leichtlöslich aber in siedendem; die übrigen Lösungsmittel verhalten sich wie Morries angibt.

Die auſserordentlich stark abführende und brechenerregende Kraft dieses Elaterins läſst schlieſsen, daſs die Springgurke und ihr Extract diesem Stoffe ihre medicinische Anwendung verdanke.

*) Diese und die vorhergehende Substanz verdienen eine weitere Bearbeitung. D. R.

Der in Wasser lösliche Bitterstoff der Springgurke, welchen zuerst Braconnot darstellte, ist ein Gemenge von Bitterstoff mit etwas Zucker und Chloridin, und verdankt seine Bitterkeit wahrscheinlich einem Rückhalt an Elaterin.

Alkalische Substanz aus der Althäwurzel.

Diese Substanz wurde von Regimbeau und von Vergnes fast auf dieselbe Weise erhalten, wie Pelouze das Asparagin aus der Althäwurzel darstellt, mit dem Unterschied, daſs obige die Wurzel bei 15 — 18° Wasser macerirten, während Pelouze die Maceration bei 6° Cels. vornahm. Regimbeau seihte die durch Gährung sauer gewordene Flüssigkeit von der zerschnittenen Wurzel ab, versetzte sie mit Alkohol, um sie leichter filtriren zu können, und verdampfte das Filtrat zur Syrupsconsistenz, worauf sich nach einiger Zeit die Substanz mit einer sauren extractartigen Materie in kleinen glänzenden Punkten abschied, die, durch Waschen mit Wasser von der sauren Materie befreit, körnig, weiſs, geschmacklos, an der Luft unveränderlich erschien. Sie reagirte bestimmt alkalisch, was um so auffallender ist, da sie sich aus einer sauren Flüssigkeit ausschied. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heiſsem Wasser. Mineralsäuren lösen sie leicht, nicht so leicht aber organische Säuren. — Vergnes erhielt sie auf dieselbe Weise, jedoch wandte er keinen Alkohol zum Verdünnen der Colatur an, sondern dampfte sie sogleich nach mehrmaligem Coliren im Wasserbad zur Syrupsconsistenz ein. Nach 10 Tagen hatte sich auf der Flüssigkeit eine Schimmelhaut gebildet, in welcher sich die Substanz als kleine Körnchen befand, die durch Auskochen mit Wasser daraus erhalten wurde. Nach Vergnes ist die Substanz leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich; auch er beobachtete die ent-

Digitized by Google

schieden alkalische Reaction derselben; sie ist, wie es scheint, identisch mit Bacon's Althaein, und vielleicht vermöge der Gährung aus dem Asparagin entstanden.

(Gay Journ. de pharm. du midi 1833. p. 17 u. 47.)

Aether.

Döbereiner hat beobachtet, dafs Aether schon bei der Temperatur von 90° R. verbrennt und zwar mit einer nur im Dunkeln wahrnehmbaren blafsblauen Flamme, die nicht zündend wirkt, aber selbst so entzündbar ist, dafs sie sich bei Annäherung einer brennenden Kerze augenblicklich in eine hochlodernde hellleuchtende Flamme verwandelt.

Wirkung des Kali's auf den Alkohol.

Hr. Arthur Connel hat gefunden, dafs durch die Wirkung des Kali's auf Alkohol Essigsäure und Ameisensäure gebildet werden, nicht aber Kohlensäure, wie dies Hefs behauptet. Er liefs eine alkoholische Kalilösung in einer lose verschlossenen Flasche 8 — 10 Tage stehen, alsdann den Weingeist in einer offenen Schale an freier Luft verdampfen, dickte die gebliebene Flüssigkeit ein, löste in Wasser, destillirte mit Schwefelsäure, sättigte das Destillat mit Natron, und destillirte die abgedampfte Flüssigkeit nochmals mit Schwefelsäure, um die Säure concentrirt zu erhalten. — Zur Trennung beider Säuren sättigte er mit kohlensaurem Bleioxyd, trennte das schwerer lösliche ameisensaure Salz von dem leichtlöslichen essigsauren durch Krystallisation, und zersetzte mit Schwefelsäure, worauf sich dann die Säuren durch ihr Verhalten gegen Quecksilbersalze, Magnesia, Bleisalze

Digitized by Google

und Geruch noch bestimmter unterscheiden und erkennen liefsen. Er fand, in Uebereinstimmung mit Hrn. Hefs, dafs die Wirkung des Aetzkali's auf Alkohol mit Sauerstoffabsorbtion verbunden sey.

(Edinb. new phil. Journ. No. 28. p. 231.)

Rosenstearopten.

Hierüber hat Herberger (in Buchn. Repert. XLVIII. 103.) einige Versuche mitgetheilt.

Es bildet 6—8seitige wasserhelle farblose Blättchen von schwachem Rosenöl-Geruch, etwas aromatischem Geschmack, und wallrathartiger Consistenz; ist leichter als Wasser und Rosenöl, und schmilzt bei + 12° R. Es ist schwerlöslich in Wasser, löslich in 450 bis 490 Th. Alkohol von 0,80 bei + 12° R., noch leichter in absolutem Alkohol, Aether und Aetherölen. Chlor bewirkt in der spirituösen Auflösung ein weifses geruchloses Präcipitat. Iod verbindet sich mit dem Rosenstearopten, bei Befeuchtung mit Alkohol, ohne merkliche Erhitzung und Detonation. In Salzsäure ist es nicht merklich löslich, wohl aber in Essigsäure; durch concentrirte Schwefelsäure wird es braun und zersetzt; durch concentrirte Salpetersäure wird es wenig gelblich, es entwickelt sich etwas Luft und bildet sich etwas Oxalsäure. In Ammoniak ist es unlöslich, in kohlensauren und ätzenden Alkalien-Auflösungen nur wenig löslich. Kalium wirkt nicht darauf.

Jasminstearopten.

Auch hierüber hat Herberger Versuche angestellt. — Das Jasminöl trübt sich schon bei + 6° R. und scheidet bei + 5° ein flockiges Sediment ab, welches man durch Aus-

Digitized by Google

pressen zwischen Fliefspapier und Krystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Dieses Stearopten ist eine krümliche, weifse Materie, oder bildet wasserhelle glänzende Blättchen; riecht angenehm, mäfsig stark; schmeckt eigenthümlich campherartig; ist leichter als Wasser, von talgartiger Consistenz, und schmilzt bei + 10 bis 11° R. In Wasser ist es schwerlöslich. In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen ist es leichtlöslich. Die spirituöse Lösung wird durch Chlorwasser weifs gefällt. Mit Iod bildet es bei gelindem Erwärmen eine dunkelrothe, darauf dunkel grasgrün werdende Verbindung, ohne Detonation. Essigsäure bewirkt Zusammenbacken, aber keine Auflösung; Salpetersäure scheint damit keine Sauerkleesäure zu bilden; mit Schwefelsäure entsteht partielle gelbliche Lösung, und es bleibt ein gelblicher, geruchsloser, wachsartiger Rückstand. Mit kohlensauren und ätzenden fixen Alkalien ballt es zusammen, und löst sich nach und nach auf, wird aber nur durch Essigsäure aus der Auflösung nicht gefällt. Ammoniak scheint nicht auflösend zu wirken. Kalium wird dadurch nicht verändert.

(Buchn. Repert. XLVIII. 108.) *)

Tulucuna-Oel.

Dieses Oel, welches von den Negern am Senegal häufig gebraucht wird zu Einreibungen, kömmt nach Perrottet von Carapa tulucuna.

Dieses noch wenig bekannte Oel hat Virey näher untersucht. Es ist concret, schmilzt bei 40—50° C., und verhält sich gegen Aether, Alkohol und Alkalien wie das bekannte Carapa-Oel nach Boullay. Es ist sehr bitter. Die bittere Substanz des Carapa-Oels wird von mehreren Chemikern als

*) Sind dieses Stearopten von *ätherischem* Jasminöl oder von durch Infusion mit fettem Oel erhaltenen? D. R.

ein Alkaloid betrachtet. Da das Tulucuna-Oel von einem Baume derselben Gattung kömmt, wie das Carapa-Oel, so würde man bei einer hinreichenden Menge dieses Oels die Analogie in dieser Rücksicht prüfen können.

Obwohl eben wegen seiner Bitterkeit das Tulucuna-Oel nicht zum innerlichen Gebrauch dienen kann, so leistet es doch den Negern die wesentlichsten Dienste als Einreibung für die Haut, die in dem brennenden Klima trocken seyn und reifsen würde; es schützt sie überdies gegen die Feuchtigkeit und Kälte der Nächte, und gegen Rheumatismen.

(Journ. de Pharmac. XX. 307.)

Carnauba-Wachs.

Das Carnauba-Wachs kömmt von einer Palmenart, Corypha cerifera. Es schwitzt aus den Blättern und besonders den Blattachseln. Virey hat darüber eine nähere Untersuchung angestellt. Es kömmt vor in harten, jedoch zerreiblichen Massen, hat eine gelblichweifse oder ins Grünliche fallende Farbe, riecht der Melilote ähnlich, ist geschmacklos, von 0,980 spec. Gew. und schmilzt bei 97° C., und nach frühern Versuchen von Brande besitzt es die wesentlichen Eigenschaften des Pflanzenwachses.

(Journ. de Pharmac. XX. 112)

Lerchenschwammharz und Jalappenharz.

Das Lerchenschwammharz, auf welches Trommsdorff die Aerzte aufmerksam machte, da es milder wirkt als Jalappenharz, hat Hänle dargestellt. Aus 6 Pfund gestofsenem Lerchenschwamm erhielt er *drei Pfund* Harz. Das Lerchenschwammharz löst sich in erwärmtem Terpentinöl völlig auf,

worauf Trommsdorff ein Mittel gründete, das damit verfälschte Jalappenharz zu prüfen. Es kömmt aber auch seit neuerer Zeit ein aus Jalappenstengeln bereitetes Harz in den Handel, und dieses löst sich in Terpentinöl theilweise (vollständig, d. R.) auf. Bei der Prüfung des Jalappenharzes mufs man daher, nach Hänle, folgendes beachten:

Wenn das zu prüfende Harz in reinem Terpentinöl sich theilweise löst, was sich schon durch die Farbe kund gibt, und nur schwach oder gar nicht das Lackmuspapier röthet, so ist das Jalappenwurzelharz mit Jalappenstengelharz gemischt, oder es ist letztes allein.

Wenn die Lösung in Terpentinöl das Lackmus stark röthet, so ist es mit Lerchenschwammharz verfälscht.

Reines Jalappenharz läfst reines Terpentinöl wasserhell.

(Buchn. Repert. XLVIII. 361.) *)

Viscin.

Aus dem Receptaculum von Atractylis gummifera, die in Sicilien wächst, schwitzt eine halbdurchscheinende, weiche, etwas elastische Masse aus, die Macaire näher untersucht hat und Viscin nennt.

Das Viscin ist leichter als Wasser, sinkt aber in Alkohol von 36° B. unter, wird in der Hitze weich, schmilzt, blähet sich auf, leicht braun werdend, nach dem Erkalten bleibt es flüssig und klebt den Fingern stark an, wie Leim; stärker erhitzt brennt es mit weifser Flamme und vielem Rauch, ohne ammoniakhaltige Producte zu entwickeln.

Es ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich; Alkohol von 40° B. wirkt in der Kälte nicht darauf, in der Siedhitze nimmt er etwas auf, was sich beim Erkalten wieder aus-

*) Ueber das Harz der sogen. Jalappenstengel vergl. Nees v. Esenbeck und Marquart in Bd. X. S. 120. u. Bd. XI. S. 226. dieser Annalen. D. R.

scheidet. Kochender Aether löst das Viscin vollständig auf, ein kleiner Theil schlägt sich beim Erkalten nieder; die Auflösung hinterläfst nach dem Verdunsten eine Materie von aufserordentlicher Klebrigkeit. In Terpentinöl löst es sich auf; fette Oele wirken nicht darauf. Von kaustischer Kalilauge wird es aufgenommen. Durch Schwefelsäure wird es dunkelbraun, es löst sich auf, unter Abscheidung von viel Kohle und ohne künstlichen Gerbestoff zu bilden. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird das Viscin ebenfalls zersetzt, es entsteht eine röthlichgelbe Auflösung, durch Abrauchen derselben bleibt eine gelblichweifse, nicht bittere Substanz zurück, die keine Oxalsäure enthält, in Aetzkali sich auflöst unter rother Färbung, beim Erhitzen entzündet sie sich leicht und brennt lebhaft. Sie enthält:

Kohlenstoff	75,6
Wasserstoff	9,2
Sauerstoff	15,2
	100. *)

Macaire untersuchte auch den Vogelleim und die Früchte der weifsen Mistel. Er schlofs aus seinen Versuchen, dafs die letzten nur Gummi oder Schleim enthalten, und dafs der Vogelleim des Handels bestehe aus Schleim, etwas Essigsäure, Grünharz, fremden Körpern, als Sand u. s. w., und einer grofsen Menge Viscin.

Macaire überzeugte sich ferner, dafs die Rinde von Ilex Aquifolium, mit Wasser gekocht und in die Erde gegraben, wie es für die Zubereitung des ordinären Vogelleims geschieht, nachdem sie drei Wochen lang in der Erde gelegen hatte, eine grofse Menge Viscin enthielt. Wurde die Rinde von Viscum album auf dieselbe Weise behandelt, so erhielt man gleiche Resultate. Das Viscin existirt schon vor

*) Ueber diese Substanz und noch ein Mastix-ähnliches Harz der Atractylis gummifera vergl. auch Griefselich und Geiger im Magazin für Pharmacie Bd. 24. S. 1 u. 23. D. H.

dieser Gährung in den Rinden dieser Gewächse, aber in geringer Menge. Durch die Gährung scheint aller Schleim und ein Theil der Faser in diese sonderbare Substanz umgewandelt zu werden (? D. R.). Das Grünharz wird aber dabei nicht verändert. (Mém. de la Soc. de physiq. et d'hist. nat. de Genève; Journ. de Pharmac. XX. 18.)

Ueber das Amylum;

von

Julius Fritzsche in St. Petersburg.

Bei den Chemikern sowohl als auch bei den Botanikern hat die Ansicht vielen Eingang gefunden, welche Raspail vor mehreren Jahren über die Natur des Stärkmehls aufstellte. Nach ihm besteht jedes Stärkmehlkorn aus zwei Substanzen: aus einer in Wasser unlöslichen Hülle, und aus einer von dieser eingeschlossenen in Wasser löslichen Masse; eine Ansicht, zu der er durch die mikroskopische Untersuchung des Stärkmehls und durch mikroskopische Experimente mit demselben gelangt ist. Seine Abhandlung ist mit Zeichnungen begleitet, durch welche Amylumkörner aus verschiedenen Pflanzen sowohl als auch in verschiedenen Zuständen dargestellt sind. Obgleich aus diesen höchst unvollkommenen Zeichnungen für die aufgestellte Theorie fast gar nichts hervorgeht, so hat sie doch Niemand einer genauen und strengen Prüfung unterworfen; nur hier und da sind einzelne Beweise dafür und dagegen angeführt, namentlich in der neuesten Zeit aber hat man aus einigen chemischen Versuchen von Neuem indirect auf ihre Richtigkeit geschlossen. Im Laufe meiner mikroskopischen Untersuchungen wurde ich auch auf die Untersuchung des Amylums geführt, und da gleich meine ersten Erfahrungen gar nicht mit denen von Raspail übereinstimmten, so verfolgte ich diesen Gegenstand weiter, und gelangte zu den Resultaten, die ich hier beschreiben will.

Digitized by Google

Die Beobachtungen sind mit einem Mikroskope von Pistor und Schiek in Berlin angestellt, dessen Klarheit und Deutlichkeit, nach dem Urtheile vieler Kenner, selbst die damit verglichenen vortrefflichen Instrumente von Amici, Chevalier und Ploefsl übertrifft. Ich habe mich dabei einer Linearvergröfserung von 240 Malen bedient, und nur selten die stärkeren bis zu 730 Malen gehenden Vergröfserungen meines Instrumentes benutzt, weil sie mir in der Regel keine anderen Resultate gaben.

Bei weitem die meisten Aufschlüsse über die Natur des Stärkmehls erhielt ich von dem Stärkmehl der Kartoffel. Es besteht aus Körnern von der mannigfachsten Form und Gröfse (von $^1/_{600}$ bis $^1/_{30}$ Linie Durchmesser), deren Normalform jedoch die eines von der Seite ein wenig zusammengedrückten Eies zu seyn scheint. Fig. 1 Taf. I stellt ein solches Korn dar, deren sich aber nur wenige finden; die Mehrzahl ist unregelmäfsiger, entweder wie Fig. 2. oder seltener mit allerhand drusigen Auftreibungen. Ein allgemeiner und wichtiger Charakter dieses Stärkmehls sind concentrische Ringe, welche in gröfserer oder geringerer Deutlichkeit, Regelmäfsigkeit und Anzahl bei allen Körnern sichtbar sind. Sie gehen von einem sphärischen Punkte aus, den ich seines eigenthümlichen chemischen Verhaltens wegen den Kern des Kornes nennen will; er befindet sich nicht im Centro, sondern jederzeit aufserhalb desselben, und zwar gewöhnlich an irgend einer Stelle der Längenaxe des Kornes. Die Durchsichtigkeit dieses Kernes sticht, besonders beim Lampenlicht, bedeutend gegen die des übrigen Kornes ab, so dafs man verleitet wird zu glauben, er sey ein durch das Korn gehendes Loch, wozu noch der Umstand beiträgt, dafs, wenn man den Focus des Mikroskops genau auf die Oberfläche des Kornes richtet, man eine durch einen Schatten sichtbare Vertiefung an der Stelle des Kernes zu bemerken glaubt. Aus diesen Anschauungen

könnte man leicht schliefsen, es sey ein trichterförmiges Loch an jener Stelle im Korne vorhanden; wenn man aber die Körner zwischen zwei Glasplatten vorsichtig unter dem Mikroskope rollt, so bleibt der Kern stets in der Mitte, behält in allen Lagen seine Form und niemals sieht man einen Kanal von ihm nach der Peripherie ausgehen, wodurch genugsam bewiesen wird, dafs er einen sphärischen Raum im Innern des Kornes einnimmt. Um diesen sphärischen Kern herum liegen nun die concentrischen Ringe, und zwar so, dafs die ersten derselben ihn gewöhnlich gleichförmig nach allen Seiten umgeben, die darauf folgenden aber in der einen Richtung sich mehr ausdehnen, wodurch die Eiform des Kornes entsteht. Durch das Rollen der Körner überzeugt man sich leicht und vollkommen, dafs die Ringe in der Substanz des Kornes liegen; denn nach welcher Richtung man die Körner drehen mag, stets bleiben die Ringe geschlossen. Raspail erwähnt dieser Ringe zwar auch, nennt sie aber rides concentriques, und behauptet sowohl, sie befänden sich nur auf der Oberfläche des Kornes, als auch, dafs sie nach dem Trocknen der Körner verschwänden, und nur zu sehen wären, wenn man die Körner aus den Organen der Pflanze nähme. Die erste Behauptung widerlegt sich dadurch, dafs die Ringe beim Umdrehen der Körner niemals Bogen bilden, deren Enden die Peripherie der Körner berühren, was unstreitig geschehen müfste, wenn die Ringe nur auf der Oberfläche befindlich wären; und die zweite Behauptung ist eben so falsch, denn an vollkommen getrockneten und lange aufbewahrten Körnern sieht man die Ringe augenblicklich wieder, sobald man die Körner im Wasser liegend beobachtet.

Die Structur der Amylumkörner ist also keinesweges so einfach, wie Raspail sie angegeben hat; denn aus den oben angegebenen Umständen folgt schon, dafs jedes Korn aus so viel concentrischen Lagen besteht, als man Ringe an ihm

beobachtet. Es fragt sich nun, wie diese Lagen gebildet worden sind, ob zuerst die äufserste als Haut vorhanden war, und durch Infiltration die übrigen sich gebildet haben, oder ob zuerst der Kern entstand und nun auf diesen die Lagen sich abgesetzt haben. Diese Frage läfst sich entscheiden, ohne dafs man nöthig hat, den Act der Bildung der Körner selbst zu beobachten; es finden sich nämlich unter vielen einfachen Körnern einzelne zusammengesetztere, welche man als Abweichungen von der Regel oder als Monstrositäten betrachten mufs, und diese beweisen auf das Bestimmteste, dafs alle Körner durch allmählige Ablagerung der äufseren Schichten über die inneren entstanden sind. Alle Monstrositäten, welche ich beobachtete, stimmen darin überein, dafs entweder mehrere Körner von gleicher Gröfse bis auf einen gewissen Punkt jedes von besonderen Schichten gebildet, nachher aber zu zweien oder mehreren von gemeinschaftlichen Lagen umgeben worden sind, oder dafs, indem sich auf ein schon ziemlich ausgebildetes Korn eine neue Schicht ablagerte, ein kleines Korn von dieser mit eingeschlossen wurde. Bei Fig. 3 Taf. I sind zwei ziemlich gleiche Körner nur durch eine oder wenige gemeinschaftliche Lagen verbunden, und Fig. 4 zeigt ein aus drei Körnern auf gleiche Weise entstandenes Korn; Fig. 5 dagegen zeigt zwei sehr kleine Körner von vielen gemeinschaftlichen Lagen umgeben, und bei Fig. 6 ist ein kleines Korn von einer auf ein gröfseres sich absetzenden Lage mit eingeschlossen worden. Fig. 7, 10 und 11 geben Beispiele von drei zusammengewachsenen Körnern, und Fig. 8 und 12 von vier zusammengewachsenen Körnern, über welche sich noch mehrere oder weniger gemeinschaftliche Lagen abgesetzt haben; bei Fig. 9 ist ein kleines Korn an ein gröfseres gleichsam angewachsen. Fig. 3 und 5 kommen ziemlich häufig vor, Fig. 11 schon weniger häufig, und die übrigen Monstrositäten finden sich nur selten. Bemerkenswerth ist noch bei

diesen Verwachsungen. dafs immer zwischen zwei zusammengewachsenen Körnern ein kleiner deutlicher Raum sich befindet, wie es bei Fig. 3, 6, 7, 8 und 12 zu sehen ist; er ist unsichtbar, wenn man die beiden Körner neben einander sieht, nicht aber, wenn man z. B. das Korn Fig. 6 in eine solche Lage bringt, dafs ein Korn das andere verdeckt. Die dunkle Schattirung dieses Raumes zeigt an, dafs hier ein Körper von ganz anderem Lichtbrechungsvermögen als das Amylum seyn müsse, und es ist möglich, dafs er eine kleine, flache Luftschicht sey; wenigstens haben die Luftblasen, welche man so häufig bei mikroskopischen Beobachtungen in Wasser liegend sieht, ein ganz ähnliches Ansehen. Bei noch kleineren Körnern, als die in Fig. 5 befindlichen, erscheint dieser Raum nur als ein schwarzer Strich, und zuweilen geschah es, dafs ich erst durch diesen Strich darauf aufmerksam wurde, dafs das Korn ein zusammengesetztes sey, weil die concentrischen Ringe oft nicht leicht zu sehen sind. Selten nur fand ich, dafs in einem zusammengesetzten Korne eins der Körner wieder zusammengesetzt war, wie z. B. das eine Korn in Fig. 11 noch zwei Kerne zeigt, welche in diesem Falle nicht durch einen Strich getrennt waren; von der letzteren Ausnahme beobachtete ich nur ein Beispiel, wo in einem sonst einfachen Korne drei Kerne dicht neben einander ohne jene trennenden Striche befindlich waren.

Nachdem man aus diesen Monstrositäten die Bildung des Amylums verfolgt hat, erhellt ganz von selbst, dafs die Ansicht von Raspail, es bestehe aus einer Hülle und einer von dieser umschlossenen gummiartigen, in Wasser löslichen Masse, unrichtig ist; entweder es mufs jeder einzelne Ring eine Hülle seyn, und nur zwischen ihnen die gummiartige Masse sich befinden, oder es ist gar keine solche gummiartige Masse vorhanden. Aus meinen Versuchen und Beobachtungen folgt das letztere; um es zu beweisen, will ich einige

der hauptsächlichsten Punkte, worauf Raspail seine Annahme stützt, zu widerlegen suchen, und neue Beweise für meine Behauptung anführen.

Raspail sagt, dafs, wenn man ein Amylumkorn unter dem Mikroskope mit der Spitze einer Nadel verletze, es seinen Inhalt ausleere, und dafs bald nichts als ein zerrissener Sack zurückbleibe. Ich habe diesen Versuch auf eine andere Weise angestellt, indem ich Stärkmehl von Kartoffeln mit Wasser zwischen zwei Glasplatten brachte und gelinde zwischen ihnen prefste; auf diese Weise zerdrückte ich viele Körner, uud an diesen sah ich mit vieler Deutlichkeit, dafs sie in ihrem Inneren aus einer homogenen, in Wasser keineswegs löslichen Masse bestehen; sie waren in zwei oder mehrere Stücke zersprungen, und jedes dieser Stücke zeigte ziemlich ebene Bruchflächen, welche sich im Wasser nicht veränderten. Der Versuch gelingt zwar besonders gut mit getrocknetem Amylum, aber auch mit frisch aus der Kartoffel genommenen Körnern kann man sich von seiner Richtigkeit überzeugen. Wenn die Angabe von Raspail richtig wäre, so hätte auch unter diesen Umständen die innere Masse sich auflösen und die leere Hülle zurückbleiben müssen; sie beruht aber, wie ich glaube, auf einer Täuschung, denn wenn man die Amylumkörner stärker prefst, so werden sie ganz breit und bekommen allerdings einige Aehnlichkeit mit ausgeleerten gefalteten Säcken. Es wird aber dann nur die ganze Masse des Kornes breitgedrückt, ohne dafs man etwas daraus hervorkommen sieht. Man kann sich eine ungefähre Vorstellung von der Möglichkeit dieses Verhaltens machen, wenn man das Experiment im Grofsen mit einem Apfel anstellt; diesen kann man beliebig in mehrere feste Stücke zerbrechen, wenn man aber zwischen zwei Brettern ihn vorsichtig zerquetscht, bekommt man eine breitgedrückte, weiche, aber dennoch zusammenhängende Masse; ein Verhalten, das

dem der Amylumkörner sehr ähnlich ist, wie unrichtig auch der Vergleich in anderer Hinsicht seyn mag.

Als eine zweite Stütze seiner Ansicht führt Raspail folgenden Versuch an: »Man mache Amylum mit Gummischleim zu einem Teige, forme daraus ein Stängelchen, welches man trocknen läfst, und schabe von diesem mit einem scharfen Messer sehr feine Späne ab, die man in Wasser wirft. Wenn man diese Späne dann mit dem Mikroskope untersucht, wird man fast nur zerrissene und gefaltete Blasen finden, während man durch bloſses Auflösen des Stängelchens in Wasser das Amylum unverändert wieder darstellen kann.« Von der Richtigkeit dieses Versuches habe ich mich in sofern überzeugt, als er sich mit dem vorigen Versuche in Uebereinstimmung bringen läfst; bei genauer Untersuchung der Späne aber findet man leicht, daſs der Schluſs, den Raspail daraus zieht, ganz unrichtig ist, und daſs die sogenannten zerrissenen Blasen nichts anderes als gewaltsam zermalmte Amylumkörner sind; arabisches Gummi wird nie ganz spröde, und man muſs von jenem Stängelchen mehr abschaben als abschneiden; wenn man nun die Schneide unserer schärfsten Messer so stark vergröſsert betrachtet als das Amylum, so wird man sich leicht überzeugen, daſs die eben angegebene Operation eine sehr gewaltsame ist, und daſs ein gänzliches Zermalmen einzelner Körner unvermeidlich ist. Es finden sich aber unter jenen Spänen auch eine Menge kleiner Stücke, welche Abschnitte von kugelförmigen Häuten zu seyn scheinen, und zuweilen beobachtete ich sogar einen geschlossenen Ring von bandförmiger Haut, woraus man auf eine das Amylumkorn umgebende Haut schlieſsen könnte. Allein ich fand mehrmals auch Stücke, welche ganz deutlich zeigten, daſs sie aus zwei übereinanderliegenden und noch zusammenhängenden, nur an den Seiten getrennten Schichten bestanden, und es ist daher mehr als wahrscheinlich, daſs bei einem so

Digitized by Google

gewaltsamen Verfahren, wenn die Körner wirklich zerschnitten und nicht blos zermalmt werden, fast immer alle Schichten auseinandergerissen werden, und nun als zerschnittene Häute sich darstellen. Alle jene Stücke verhalten sich gegen Iod gleich, und in der Flüssigkeit, in welcher sie schwimmen, konnte ich nur eine geringe Menge aufgelösten Amylums nachweisen, während sie sehr bedeutend seyn müfste, wenn die ganze innere Masse sich aufgelöst hätte.

Ich halte für überflüssig noch andere Behauptungen, welche Raspail für seine Meinung aufstellt, zu beleuchten und zu widerlegen, da ich aus dem Verhalten des Amylums in der Kartoffel beim Auswaschen einer neuen Pflanze aus derselben einen Hauptbeweis für die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht darthun kann. Wenn man nämlich im Juni oder Juli eine an einer Kartoffelpflanze noch hängende alte Kartoffel untersucht, so findet man, dafs in der Mitte derselben der gröfste Theil des Amylums verschwunden ist, und dafs die noch übrigen Körner viel kleiner sind, und ganz andere Formen haben, als in der reifen Kartoffel. Die meisten Körner sind kegelförmig und laufen in eine mehr oder weniger feine Spitze aus, wie z. B. Fig. 14 Taf. I; andere sind keulenförmig, wie Fig. 15, 17 und 18, oder laufen an beiden Enden spitz zu, wie Fig. 16; alle aber stimmen darin überein, dafs die Schichten, welche man an ihnen noch sehr deutlich erkennen kann, nicht mehr geschlossen sind, sondern dafs alle Körner gleichsam nur aus tellerförmigen, übereinander gethürmten Stücken bestehen. Als höchst seltene Ausnahmen beobachtete ich zuweilen auch in der reifen Kartoffel ähnlich gebildete Körner; Fig. 13 stellt ein solches dar, das sich aber von dem eben beschriebenen durch das Vorhandenseyn des Kernes wesentlich unterscheidet. Wenn man nun so ein Korn, wie z. B. Fig. 16, mit einem vollkommenen Korne, z. B. Fig. 9 vergleicht, so ergibt sich, dafs das erstere

dadurch entstanden ist, dafs sich das letztere während des Wachsthums der Pflanze allmählig von seiner Oberfläche aus mehr oder weniger ungleichmäfsig aufgelöst hat. Und da nun die so übriggebliebenen Körner sich weder in der Flüssigkeit der Zellen aufgelöst haben, noch durch hinzugesetztes Wasser sich auflösen oder verändern, da ferner die Schichten sich nicht von einander trennen, sondern zusammenhängend bleiben, so lange man die Rudimente der Körner beobachten kann, so folgt daraus mit der gröfsten Bestimmtheit, dafs die Amylumkörner weder aus einer Haut und einer in Wasser löslichen Masse bestehen, noch dafs sie aus mehreren hautähnlichen Schichten, mit dazwischenliegender auflöslicher Substanz bestehen, sondern dafs sie aus einer homogenen Masse gebildet sind, welche sich in concentrischen Schichten abgelagert hat.

Wie die Ablagerung in so deutlich erkennbaren Schichten geschehen kann, will ich versuchen einigermafsen wenigstens zu erklären. Ich stellte im Juli des vorigen Jahres einige Beobachtungen über das Amylum in jungen Kartoffeln an, und fand, dafs nach der Verschiedenheit des Alters in ihren Zellen schon eine gröfsere oder geringere Zahl Amylumkörner so vollkommen ausgebildet ist, wie in den reifen Kartoffeln; wenn die Kartoffeln die Gröfse einer Wallnufs erreicht hatten, fand ich, dafs ihre Zellen und das in ihnen enthaltene Amylum fast in jeder Hinsicht denen der grofsen Kartoffeln gleich waren. Es scheint demnach, als beruhe das Wachsthum der Kartoffeln mehr auf der Anlagerung neuer Zellen und der Bildung neuer Amylumkörner, als auf Vergröfserung der schon vorhandenen, und als geschähe die Ausbildnng der Amylumkörner in nicht sehr langer Zeit. Es könnte daher wohl seyn, dafs die geringere oder gröfsere Dichtigkeit der Schichten (denn dadurch nur scheint es mir möglich, dafs sie sichtbar werden) vom Lichte abhänge,

dessen merkwürdigen Einfluſs auf die Säfte der Pflanzen wir ja schon kennen, so daſs die Ablagerung am Tage eine andere wäre als in der Nacht, und daſs vielleicht immer je zwei Schichten während eines Tages und einer Nacht gebildet würden. Auſserdem aber, daſs eine Verschiedenheit zwischen den inneren Schichten existirt, ist auch die äuſserste Schicht noch von einer ganz besonderen Dichtigkeit, durch welche sie äuſseren Einflüssen mehr widersteht, als die inneren Schichten. Den Grund davon glaube ich darin suchen zu müssen, daſs, nachdem sich die letzte Schicht auf das Korn abgesetzt hat, dieses noch lange Zeit mit dem Safte der Zellen in Berührung bleibt, welcher eine groſse Menge vegetabilischen Eiweiſses aufgelöst enthält. Die Poren der äuſsersten Schicht werden sich daher leicht entweder mit vegetabilischem Eiweiſs, oder mit aus einem so leicht veränderlichen Körper sich niederschlagenden Substanzen anfüllen können; und es wird demnach die Entstehung einer äuſseren, dichteren Schicht eine nothwendige Folge von einer längern Bildungsperiode der Körner seyn. Die gröſsere Dichtigkeit der äuſsersten Schicht, von der man sich am besten durch die Veränderungen überzeugt, welche das Kartoffelstärkmehl durch heiſses Wasser erleidet, ist auch der Grund der Unlöslichkeit des Amylums im gewöhnlichen Zustande in Wasser. Legt man aber durch Zerreiben der Körner die inneren Schichten blos, wodurch man zugleich eine viel gröſsere Oberfläche dem Wasser darbietet, so löst sich auch in kaltem Wasser etwas Amylum auf, wie schon aus dem von Guibourt angestellten und von Berzelius bestätigten Versuch *) hervorgeht; es wird aber auch hierbei, so wie beim Kochen des Amylums, nur wenig wirklich aufgelöst, sondern mehr in kleinen Flocken mechanisch im Wasser vertheilt. Wie dieses Auflösen ge-

*) Siehe Berzelius's Jahresbericht, 10. Jahrg. S. 200 u. f. (und Magaz. für Pharmac. Bd. 27. S. 136. D. R.)

schieht, kann man an den bei dem oben angegebenen Versuche erhaltenen hautartigen Stücken verfolgen, wenn man sie durch Iod blau färbt; man bemerkt dann oft, sowohl auf der inneren als äufseren Seite derselben, eine schwächer gefärbte, etwas aufgequollene, unregelmäfsige Zone, welche dadurch entstanden seyn mufs, dafs, nachdem die Lagen in der Mitte der weniger dichten Schichten auseinandergerissen worden waren, ihre Oberfläche durch Aufsaugung von Wasser aufgequollen ist. Es läfst sich daher auch der von Guibourt angestellte Versuch vollkommen in Uebereinstimmung mit meinen Resultaten bringen, und ich glaube es unterlassen zu können, nach denselben noch andere Versuche zu erklären, welche gröfstentheils mit der Voraussetzung angestellt sind, dafs Raspail's Theorie richtig sey.

Dem eben beschriebenen Stärkmehle der Kartoffel gleicht in Hinsicht auf Form und Schichtung vollkommen das der Zwiebeln von Tulipa Gesneriana, wovon Fig. 31 Taf. II ein Korn darstellt; im Innern zeichnen sich aber die meisten Körner, wenigstens in der Zwiebel, welche ich untersuchte, durch eine besondere Bildung aus. Es scheint nämlich als seyen Sprünge im Korne vorhanden, und wenn man sie genauer betrachtet, findet man, dafs sich im Innern des Korns ein trichterförmiger Raum befindet, in welchen ein kegelförmiger Körper hineinragt, doch so, dafs zwischen den Wänden ein kleiner Raum bleibt; eben so ist der untere Sprung kreisförmig, wovon man sich leicht beim Drehen der Körner überzeugen kann, und bei dem dargestellten Korne hat also jener helle Raum ungefähr die Gestalt eines Weinglases. Ob er in irgend einer Beziehung zum Kerne des Korns stehe, so wie über seine Entstehung weifs ich nichts zu sagen.

Ausgezeichneter ist das Amylum aus dem Rhizom von Costus speciosus, welches durch Fig. 32 Taf. II dargestellt ist. Die Körner sind weit mehr langgestreckt, und ihre Schichten

Digitized by Google

mehr cylindrisch und regelmäfsig, wodurch das ganze Korn ein sehr zierliches Ansehen bekommt. Im Uebrigen stimmt es ganz mit dem der Kartoffel überein; Monstrositäten beobachtete ich nicht.

Dieselbe Bildung wie das Kartoffelstärkmehl, nur mit weniger deutlicher Schichtung hat das Stärkmehl aus den Zwiebeln von Fritillaria Meleagris, Lilium bulbiferum und Amaryllis formosissima. bei welchen ich fast nur einfache Körner beobachtete. Eine gleiche Beschaffenheit mit viel und mancherlei Monstrositäten fand ich dagegen bei einer Bromelia, bei Hyacinthus orientalis, Iris florentina, Ixia crocata und Narcissus poëticus. Bei manchen Pflanzen finden sich gar keine einfachen, sondern lauter zusammengewachsene Körner, und zwar so, dafs nach dem Zusammenwachsen keine gemeinschaftlichen Schichton mehr sich abgesondert haben, was ich aus der geringen Festigkeit des Zusammenhanges derselben schliefse. Die Körner trennen sich nämlich von einander, sobald man die Zellen, worin sie sich befinden, drückt, und da dies beim Zerschneiden der Zellen unvermeidlich ist, so bekommt man aufserhalb der Zellen immer nur einzelne Körner als Bruchstücke zusammengesetzter zu sehen. Macht man dagegen feine Schnitte mit einem scharfen Messer, und beobachtet dann unversehrte Zellen, so sieht man, dafs nur zusammengesetzte Körner in ihnen vorhanden sind. Zu dreien, vieren oder fünfen sind sie zusammengewachsen, ganz auf ähnliche Art, wie Fig. 11 und 12 Taf. I es zeigen, bei Crocus vernus, Colchicum autumnale, Bulbocodium vernum und Gladiolus communis; aus sechs und mehreren zusammengesetzte Körner fand ich bei Arum Dracunculus. Bei der letzteren Pflanze waren bei einigen Körnern deutliche Schichten vorhanden, obgleich nur in geringer Zahl; die anderen der zuletzt genannten Pflanzen hatten zwar stets einen Kern, aber keine erkennbaren Schichten.

Digitized by Google

Das Stärkmehl der Saamenlappen von Pisum sativum zeigt eine besondere Beschaffenheit des Kernes, von dem die Bildung der Schichten ausgegangen ist. Anstatt sphärisch, erscheint er hier als ein langer, cylindrischer, sehr schmaler Strich, um den herum sich die Lagen ziemlich regelmäfsig abgelagert haben. Fig. 33 Taf. II stellt ein einfaches, Fig. 34 aber ein zusammengesetztes Korn davon dar, deren ich nur wenige beobachtete.

Eine eigenthümliche Bildung zeigt auch das Stärkmehl der Getreidearten. Es besteht aus vollkommen linsenförmigen Körnern, bei welchen man im gewöhnlichen Zustande keine concentrischen Ringe wahrnimmt; nur wenn man, der Analogie nach, darnach sucht, erkennt man an einzelnen Körnern schwache Spuren derselben, welche von einem kleinen Punkte im Centro ausgehen, und in regelmäfsiger Schichtung diesen Punkt umgeben. Durch die Einwirkung des heifsen Wassers kann man sie deutlicher darstellen, und darauf werde ich später zurückkommen. Auch beim Keimen und Wachsen der neuen Pflanze werden die Schichten deutlicher sichtbar, indem auch hierbei das Amylum im Allgemeinen ganz auf dieselbe Art aufgelöst wird, wie ich es bei der Kartoffel beschrieben habe; es finden aber hier noch besondere Modificationen statt, die an Abbildungen demonstrirt werden müssen, und da die Tafeln schon gestochen waren, als ich die genauen Zeichnungen dieser Zustände anfertigte, so verschiebe ich diese Details auf eine spätere Abhandlung.

Statt dafs bei allen obengenannten Pflanzen die Schichten der Amylumkörner stets gleichsam geschlossene Kugeln oder anders gestaltete Körper bilden, welche aber immer den Kern, von dem sie ausgehen, zwar oft ungleichförmig, aber dennoch nach allen Seiten umgeben, findet sich in einigen anderen Pflanzen eine andere Bildungsart, wo die Schichten sich nur nach einer Richtung an jenen Kern angelagert haben.

Das in dem Rhizom von Canna edulis enthaltene Stärkmehl gibt ein ausgezeichnetes Beispiel dieser Art; die Körner sind sehr flach gedrückt, was man beim Rollen leicht erkennt, und zeigen eine grofse Anzahl von Schichten, wie man an dem Fig. 37 Taf. II dargestellten Korne sehen kann. Diese Schichten gehen ebenfalls von einem Korne aus, aber nur die ersten umschliefsen ihn von allen Seiten; alle übrigen Schichten sind bandförmig oder kahnförmig, und legen sich, immer gröfser werdend, halbmondförmig an das Korn an, indem sie sich nur nach einer Richtung übereinanderschichten. Auch hier finden sich wieder Monstrositäten, welche auf gleiche Weise wie die früher beschriebenen beweisen, dafs die Bildung von dem Kerne ausgegangen ist; der oben erwähnte dunkle Raum zwischen den Körnern zeigt sich auch bei ihnen. Bei Fig 38 Taf. II sind nur zwei Körner, welche ungefähr eine gleiche Entwickelung hatten, von gemeinschaftlichen Lagen umgeben; bei Fig. 39 Taf. II aber sind vier Körner von verschiedener Gröfse zu verschiedenen Zeiten zusammengewachsen, und nach schon beendigter Bildung des Korns hat sich noch ein kleines Korn, an dem ich keine Schichtung bemerken konnte, an die letzte Schicht angeheftet.

Noch ausgezeichneter ist das Amylum aus dem Rhizom von Hedychium flavescens, wovon Fig. 40 Taf. II ein sehr gewöhnlich vorkommendes Korn darstellt. Die Körner sind noch viel flacher als bei Canna edulis, sogar fast blattartig, und sind aus einer viel gröfseren Anzahl von Schichten gebildet, welche aber schwerer zu erkennen sind; sie sind fast alle von gleicher Ausdehnung, übrigens aber denen von Canna edulis gleich. Die Form der Körner variirt auch hier sehr; Fig. 40, 41, 44, 45, 46 und 47 Taf. II stellen einige der hauptsächlichsten einfachen Formen dar, unter denen ich Fig. 40 bei weitem am häufigsten gesehen habe. Ein Kern ist bei ihnen nicht sichtbar; die kleine Spitze aber scheint

ihn zu enthalten, wenigstens verhielt sie sich beim Kochen anders als die übrige Masse des Korns. Monströse Bildungen finden sich hier selten, und die beobachteten Beispiele habe ich nur einmal gesehen; Fig. 48 hat eine monströs verlängerte Spitze, Fig. 42 wie 49 ist ein aus zwei zusammengesetztes, und Fig. 43 ein aus vier Körnern entstandenes Korn *). Bei Hedychium hirsutum hatte ich Gelegenheit zu beobachten, wie die Auflösung des Amylums beim Heranwachsen einer neuen Pflanze geschieht. Fig. 50, 51, 52 und 53 Taf. II sind in diesem Zustande gezeichnete Körner, an denen man sieht, dafs auch hier, wie bei dem Stärkmehl der Kartoffel, die Auflösung von der Oberfläche aus geschieht, ohne dafs die Deutlichkeit der Schichten dadurch gestört wird.

Das Amylum anderer Pflanzen habe ich bis jetzt noch nicht untersucht; ich werde aber meine Beobachtungen fortsetzen, und wenn sie neue Resultate liefern, diese mitzutheilen nicht unterlassen.

Wenn man Amylum mit heifsem Wasser behandelt, so erleidet es merkwürdige Veränderungen, welche Raspail auch noch als Stützen seiner Ansicht aufführt; Raspail hat aber diesen höchst schwierig zu beobachtenden Proceſs nur höchst unvollkommen studirt, und das Merkwürdigste dabei ganz übersehen. Durch Hülfe einer besonderen Methode gelang es mir, diese Veränderungen leichter verfolgen zu können, und durch Hülfe einiger chemischen Experimente sie einigermafsen wenigstens zu erklären; ich will sie daher jetzt umständlicher beschreiben. Die Methode, deren ich mich bedient habe, besteht in Folgendem: Zwischen zwei Glasplatten, deren Dicke nicht gröfser als der Abstand des Mikroskops

*) Fig. 44 bis 49 sind nur um Raum zu sparen so klein gezeichnet worden; sie haben dieselbe Structur wie Fig. 40.

Digitized by Google

vom Objecte seyn darf, bringt man eine dünne Schicht Amylumkörner mit Wasser; das eine Ende dieser Vorrichtung hält man nun so auf den Rand des Cylinders einer Argand'schen Oellampe, dafs nur ein scharf begränzter Theil desselben von dem heifsen Luftstrome getroffen wird, und erhitzt dort das Wasser zwischen den Platten bis zum Kochen. Sobald dieser Punkt eintritt, bringt man die Platten schnell unter das Mikroskop, und sucht die Stelle auf, wo die langsam fortgeleitete Wärme eben anfängt auf das Korn zu wirken; man trifft diesen Punkt nach einiger Uebung sehr bald, und kann dann oft an einem Korne langsam den ganzen Verlauf der Veränderungen verfolgen. Aufserdem aber findet man an verschiedenen Stellen dieser Vorrichtung, je nachdem sie weiter oder näher der Wärmequelle waren, die Amylumkörner in den verschiedensten Zuständen, welche sich dann nicht weiter verändern, so dafs man mit Mufse alle Stadien der Einwirkung der Wärme beobachten kann.

Die erste Veränderung, welche das Stärkmehl der Kartoffel durch das heifse Wasser erleidet, besteht darin, dafs sich in der Gegend des Kernes Risse im Korne bilden, ganz ähnlich denen, welche ich bei Tulipa Gesneriana fast in allen unveränderten Körnern fand; zu gleicher Zeit fängt nun der Kern an sich auszudehnen, und zwar nach dem Theile des Kornes hin, wo die Schichten am dünnsten sind und den geringsten Widerstand leisten. Fig. 19 Taf. I stellt dieses erste Stadium dar. Wahrscheinlich entsteht nun in der Richtung der Längenaxe des Korns ein gröfserer Rifs, welcher eine durch die dünnste Stelle der etwas breitgedrückten Körner ganz hindurchgehende Spalte bildet; diese Spalte wird aber beim Kochen mit Wasser bei ihrer Entstehung nicht sichtbar, weil im Momente ihrer Entstehung das heifse Wasser auf die durch sie bloßsgelegten inneren Schichten einwirkt und sie zu einem viel gröfseren Volumen ausdehnt, so dafs

die ganze Spalte damit ausgefüllt wird. Kocht man dagegen das Amylum in concentrirter Essigsäure, welche nur höchst wenig Wasser an das Amylum abgibt, so kann man diese Spalte an jedem Korne deutlich sehen, und zwar bemerkt man beim Rollen der so behandelten Körner, dafs die Ursache des Entstehens der Spalte nach allen Richtungen gewirkt hat, und dafs der Ort, wo sie entsteht, jedesmal der ist, wo der Durchmesser des Kornes am geringsten ist *). Die Spalte bildet zuweilen eine gerade Linie, und dann entsteht beim weiteren Aufsaugen von Wasser ungefähr die durch Fig. 24 Taf. I dargestellte Form; gewöhnlich aber bildet die Spalte ein Zickzack, und dann erhält man eine Form wie Fig. 20 oder 21 Taf. I. Die Eigenschaft der äufsersten Schicht, der Einwirkung des heifsen Wassers länger zu widerstehen, als die unter ihr liegenden Schichten, gibt nun in noch weiteren Stadien zu sonderbaren Figuren Veranlassung; aus jeder der durch die Spalte gebildeten Zacken, welche bei Fig. 20, 21 und 22 stets mit vieler Deutlichkeit zu erkennen sind, entsteht nämlich nun eine kugelförmige Auftreibung, an denen man zuweilen noch deutliche Spuren der Schichtung erkennen kann. Die Spalte, welche zuweilen schon in dem durch Fig. 20 dargestellten Zustande sich zu zeigen anfängt, ist nun deutlich hervorgetreten, das Ganze aber ist gewöhnlich so undeutlich und verworren, dafs man nur wenige Figuren herausfindet, an denen man, so wie an Fig. 23, den Verlauf der Veränderungen studiren kann. Alle diese Stadien treten vor dem Siedepunkt des Wassers ein; beim Siedepunkte aber verhält sich auch die äufserste Schicht der Körner den übrigen gleich, und dehnt

*) Ehe diese Spalte entsteht, erleidet der Kern der Körner ähnliche Veränderungen wie bei der Behandlung mit Aetzkali und Alkohol; ich komme darauf später zurück.

Digitized by Google

sich dann ebenfalls so weit aus, dafs die kugelförmigen Auftreibungen verschwinden. Es entsteht dann zuweilen aus Fig. 23 die Fig. 25, doch ist es höchst selten, dafs man in diesem Zustande noch eine Schichtung erkennen kann; gewöhnlich dehnen sich die Körner dann so sehr aus und werden dabei so durchsichtig, dafs man sie nicht weiter beobachten und zeichnen kann.

Ich habe, um Raum zu sparen, alle Stadien in fast gleicher Gröfse dargestellt; man mufs sich aber Fig. 23 und 25 Taf. I von wenigstens doppelt so grofsem Durchmesser denken, als Fig. 19, so wie auch Fig. 20, 21 und 22 im Verhältnifs gröfser sind als Fig. 19.

Während des Verlaufes dieser Veränderungen löst sich von den aufgelockerten inneren Schichten eine Menge sehr kleiner Flocken ab, welche sich ihrer Zartheit und Durchsichtigkeit wegen der Beobachtung entziehen; man könnte nicht unpassend dieses Verhalten des Amylums mit dem des Brotes gegen Wasser vergleichen. Von der Gegenwart dieser Flocken überzeugt man sich leicht, wenn man der Flüssigkeit, worin sie schwimmen, ein wenig Iodlösung zusetzt; sie können nicht erst durch das Iod entstanden seyn, denn man erhält keinen Niederschlag, sondern eine wahre blaue Auflösung, wenn man zu einer Auflösung von Amylum in blofsem Wasser, die man auf Umwegen erhalten kann, Iodlösung hinzusetzt. Darauf beruht gewifs zum Theil der Irrthum von der löslichen Substanz im Innern der Körner, denn jene Flocken sind leicht zu übersehen, und ohne starke Vergröfserungen würde man die ungefärbte Flüssigkeit, worin die blauen Flocken schwimmen, leicht für eine blaue Auflösung halten können. Wahrscheinlich hängt damit auch eine Erscheinung zusammen, welche ich noch erwähnen mufs; wenn nämlich die Körner nach der Einwirkung des heifsen Wassers einige Zeit, vielleicht eine Viertelstunde, gelegen haben,

scheinen sie in ihrem Inneren aus einem Conglomerate von kleinen Kugeln zu bestehen, welche entweder den ganzen inneren Raum einnehmen und noch von einigen erkennbaren Schichten umschlossen sind, wie Fig. 24 Taf. I es darstellt, oder auch zwischen den Schichten sich zu befinden scheinen, wie bei Fig. 22; auch in dem durch Fig. 19 dargestellten Zustande kann man sie schon deutlich sehen. In den ersten Augenblicken nach der Einwirkung des Wassers sind sie gar nicht vorhanden, sondern sie zeigen sich erst nach einiger Zeit.

Dies ist Alles, was ich von dem höchst schwierigen Processe des Kochens des Kartoffelstärkmehls sagen kann; ich erkenne selbst, dafs der Gegenstand noch keinesweges erschöpft ist, aber die Schwierigkeiten bei der Beobachtung sind, hauptsächlich der grofsen Durchsichtigkeit der Körner wegen, sehr grofs. Die Anwendung des Iods hat mir fast in keinem Falle die Beobachtung erleichtert; im Gegentheile glaube ich, dafs sie leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann, von denen ich nur eine anführen will. Wenn man, um die oben erwähnten Flocken zu sehen, Iodlösung zu gekochtem Amylum bringt, so färben sich die Flocken schön blau, während die aufgequollenen Körner selbst nur eine weinrothe Färbung annehmen. Raspail hat dies als einen Beweis für seine Ansicht angenommen; ich glaube aber, dafs diese Erscheinung sich dadurch vollkommen erklärt, dafs auch nicht gekochtes Amylum durch eine ganz geringe Menge Iod nur weinroth sich färbt. Um deutlich beobachten zu können, darf man der Flüssigkeit, worin das gekochte Amylum befindlich ist, nur eine sehr geringe Menge Iodlösung zusetzen; von dieser aber werden die feinen Flocken im Verhältnisse eben so viel aufnehmen, als die Oberfläche der gelatinösen Körner, und da dieser ein Theil des Iods durch die unter ihr liegende ungefärbte Masse wieder entzogen wird, so mufs die

Digitized by Google

hellere Färbung der Körner entstehen. Rollt man nun die gefärbten Körner, so kann man sie leicht für eine entleerte Haut halten, aber auch dies erkennt man durch Zerdrücken derselben für eine Täuschung, man hat sich daher sehr vor solchen Täuschungen zu hüten.

Einfacher ist der Proceſs des Kochens bei Hedychium flavescens. Die Einwirkung fängt hier bei der kleinen Spitze an, die den Kern zu enthalten scheint; diese dehnt sich zuerst ziemlich bedeutend aus und wird sehr durchsichtig, während noch die übrigen Schichten fast unverändert bleiben, so wie es durch Fig. 54 Taf. II dargestellt ist. Bald aber vergröſsern sich auch diese durch Aufsaugung von Wasser, und es entsteht Fig. 55; die Körner behalten dabei ihre flachgedrückte Form bei, und die Schichten dehnen sich so aus, daſs sie einen gröſseren Bogen beschreiben, wobei sich das Korn zuweilen so dreht, wie Fig. 56 Taf. II es darstellt. Wenn endlich das Wasser den Siedpunkt erreicht, werden die Bogen, welche die Schichten beschreiben, immer gröſser, und ihre Enden legen sich übereinander, wie bei Fig. 57; die durch Ausdehnung der kleinen Spitze entstandene Blase hat sich noch bedeutend vergröſsert, und befindet sich so zwischen den beiden übereinandergreifenden Lappen, daſs diese auseinandergedrängt werden. Deutlich kann man dies nur sehen, wenn man das Korn umdreht; Fig. 58 stellt ein Korn dar, an dem man diesen Zustand sieht, das aber übrigens verdreht ist. Um die aus der Spitze entstandene Blase zu sehen, muſs man in allen diesen Fällen eine sehr schwache Beleuchtung anwenden, denn sie ist bedeutend durchsichtiger als der übrige Theil des Kornes; an diesem aber kann man stets noch deutliche Schichtung erkennen.

Bei den linsenförmigen Körnern des Amylums der Getreidearten kann man im natürlichen Zustande, wie ich schon erwähnt habe, keine Schichten bemerken; sobald dagegen

Digitized by Google

heifses Wasser auf sie einzuwirken anfängt, werden sie sehr deutlich sichtbar, verschwinden aber in den späteren Stadien fast vollkommen wieder. Fig. 35 stellt ein Korn in dem Zustande, wo die Schichten am deutlichsten sind, von oben gesehen, dar; wenn man es aber von der Seite betrachtet, bemerkt man eine Spalte, und es scheint als ob das Korn aus zwei planconvexen Körnern zusammengesetzt sey, so wie es durch Fig. 36 dargestellt ist. In einigen Fällen gelang es mir, die beiden Platten durch vorsichtiges Drücken zwischen zwei Glasplatten ganz von einander zu trennen; jede derselben sieht, von oben gesehen, wie ein vollständiges Korn aus, und es scheint demnach wirklich, als seyen die Körner aus zweien zusammengesetzt. Dafs diese sonderbare Beschaffenheit nicht erst durch die Einwirkung der Wärme entstanden ist, sondern in der Structur der Körner begründet ist, kann man aus dem Auflösungsprocesse beim Keimen mit Bestimmtheit ersehen.

Einen ganz ähnlichen Einfluſs, als das heifse Wasser, üben Alkalien und Säuren schon kalt auf das Amylum aus.

Ammoniak ist kalt von gar keiner Wirkung auf das Amylum, selbst nicht das concentrirteste; beim Siedpunkte des letzteren dagegen, der bei +40° C. lag, fand eine Einwirkung statt, und ein grofser Theil der Körner hatte sich wie Fig. 19 und 20 oder die dazwischen liegenden Zustände gestaltet. Eine weniger concentrirte Ammoniakflüssigkeit, die bei +70° C. kochte, bildete beim Kochen mit Amylum einen vollkommenen Kleister.

Ungleich energischer als Ammoniak wirkt Aetzkali; schon eine sehr verdünnte wässerige Lösung bringt im kalten Zustande ganz ähnliche Erscheinungen hervor, als heifses Wasser, nur kann man sie weniger gut verfolgen. Ganz anders aber verhält sich eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Alkohol, deren Kochpunkt ungefähr bei + 100° C. liegt.

Digitized by

Kocht man nämlich in dieser Lösung Amylum, so bekommen alle Körner das durch Fig. 27 Taf. I dargestellte Ansehen; es hat sich in ihrem Innern ein, der Form des Kornes einigermafsen entsprechender, dunkler Raum gebildet, der genau so erscheint, wie eine in Wasser befindliche Luftblase, und die Schichtung der Körner ist zwar noch zu sehen, aber bei weitem weniger deutlich als im natürlichen Zustande. Bringt man Wasser zu den so veränderten Körnern, so fängt das Aetzkali an, auf die Masse des Kornes einzuwirken, und während dieses nun begierig Wasser aufsaugt und sich nach allen Seiten ausdehnt, verschwindet eben so schnell der dunkle Raum vollkommen, indem er sich allmählig zusammenzieht, ohne dafs man irgendwo eine Gasart aus dem Korne entweichen sieht. Bei der ersten Quantität Amylum, welches ich auf diese Weise behandelt hatte, bekam ich stets diese Resultate: ich verfuhr beim Hinzubringen von Wasser so, dafs ich die geistige Flüssigkeit mit dem veränderten Amylum auf eine Glasplatte brachte, und auf diese eine kleinere so auflegte, dafs die Amylumkörner zwischen den Platten sich befanden. Nun brachte ich einen Tropfen Wasser an den Rand der kleineren Glasplatte, und indem sich dieser allmählig mit der zwischen den Platten befindlichen Flüssigkeit mischte, konnte ich genau verfolgen, was mit dem dunkeln Raume vorging, und wenn auch eine Gasblase aus dem Korne herausgekommen wäre, hätte sie doch zwischen den Glasplatten bleiben müssen. Ich schlofs daher aus dem gänzlichen Verschwinden des dunkeln Raumes, dafs er ein luftleerer Raum sey, der so entstanden sey, dafs der Kern durch die hohe Temperatur der kochenden Kalilösung sich in Gasform verwandelt und dadurch die Schichten des Kornes näher aneinandergepreſst habe, dafs diese Gasart aber beim Erkalten sich wieder verdichtet habe, während die Masse des Kornes nicht Elasticität genug besafs, um ihren vorigen Raum wieder ein-

nehmen zu können. Als ich aber den Versuch wiederholte, fand ich, dafs nicht immer das Verschwinden des dunkeln Raumes so schnell vor sich ging, und dafs er oft noch vorhanden war, nachdem schon das Korn den ganzen Verlauf der Veränderungen erlitten hatte; nicht selten sah ich auch dann bei der Einwirkung des Wassers den dunkeln Raum sich noch mehr oder weniger vergröfsern, und beim Rollen der Körner eine Luftblase daraus hervorkommen, und als ich den Versuch so anstellte, dafs ich von dem Amylum das Aetzkali durch langes Waschen mit Alkohol vollkommen entfernte, fand nach dem Hinzubringen von Wasser fast gar keine Absorbtion des dunkeln Raumes mehr statt. Aus diesen Umständen geht mit Bestimmtheit hervor, dafs der dunkle Raum eine Luftblase ist, welche sich im Innern des Korns erzeugt hat. Die Eigenschaft, durch Aetzkali absorbirt zu werden, deutete darauf hin, dafs die Gasart Kohlensäure sey, und dafür sprach auch noch die wieder anfangende Absorbtion der Gasblasen, wenn ich zu den in Aetzkali gekochten, mit Alkohol gewaschenen und nachher mit Wasser behandelten Körnern von Neuem Aetzkali hinzusetzte. Ich schrieb daher auch die geringe Absorbtion in dem eben erwähnten Versuche vor dem Hinzubringen von neuem Aetzkali einer kleinen Quantität von den Körnern zurückgehaltenem Aetzkali zu, welche sich nach dem Behandeln der Körner mit Wasser durch eine blaue Färbung des Lackmuspapiers zu erkennen gab, und hielt die Gasart für Kohlensäure; andere Versuche aber rechtfertigten auch diese Annahme nicht. Ich wollte nämlich untersuchen, ob blos durch die erhöhte Temperatur beim Mangel von Wasser die Luftblase erzeugt würde, und kochte deshalb Amylum in absolutem Alkohol; dadurch aber erlitt es gar keine Veränderung. Um die Temperatur zu erhöhen löste ich möglichst viel Weinsteinsäure in dem Alkohol auf und kochte von Neuem, aber auch hierdurch wurde nur

Digitized by Google

eine geringe Ausdehnung des Kernes der Körner bewirkt; als ich aber dieser Auflösung etwas Wasser zusetzte, erhielt ich die Körner nach dem Kochen ganz in dem durch Fig. 27 Taf. I dargestellten Zustande, und es fand beim Hinzubringen von vielem Wasser ebenfalls eine vollkommene, obgleich langsame Absorbtion statt. Ganz so, wie diese Auflösung der Weinsteinsäure in Alkohol, verhält sich Essigsäure; im concentrirtesten Zustande verändert sie das Amylum gar nicht, mit einem kleinen Zusatze von Wasser aber bringt sie ebenfalls die Luftbläschen hervor. Ich setzte nun auch zu blofsem absoluten Alkohol nach und nach kleine Quantitäten Wasser hinzu und kochte darin Amylum; jemehr Wasser ich hinzusetzte, desto mehr vergröfserte sich der Kern der Körner, und endlich traf ich einen Punkt, wo die Körner ebenfalls dem durch Fig. 27 dargestellten Korne sehr ähnlich waren, nur mit dem Unterschiede, dafs keine dunkle Luftblase darin vorhanden war, sondern dafs jener Raum ein ganz anderes Ansehen und eine besondere Durchsichtigkeit besafs. Zu den so veränderten Körnern brachte ich nun eine Auflösung von Aetzkali und Alkohol, und diese brachte die interessante Erscheinung hervor, dafs sich plötzlich unter meinen Augen an der durchsichtigen Stelle im Innern jedes Kornes eine Luftblase erzeugte, welche ganz vollkommen dieselben Eigenschaften besafs, wie die durch Kochen mit Aetzkali oder mit Weinsteinsäure erhaltenen; setzte ich statt der Aetzkalilösung concentrirte Schwefelsäure hinzu, so zeigten die Kerne dasselbe Verhalten, blieben aber nur kurze Zeit in diesem Zustande, da die Schwefelsäure sie sehr schnell weiter veränderte. Die mit Aetzkali und Alkohol gekochten Körner werden durch tage- und wochenlanges Liegen in der Flüssigkeit eben so wenig verändert, wie die in ihnen enthaltenen Luftblasen; die durch Kochen mit Weinsteinsäure und Essigsäure erzeugten Luftblasen aber verschwinden nach mehreren Stunden,

Digitized by Google

und die Körner haben dann dasselbe Ansehen bekommen, wie die mit wasserhaltigem Alkohol gekochten, denen sie auch darin gleichen, dafs concentrirte Schwefelsäure sowohl als auch Aetzkali die Luftblase in ihnen wieder hervorruft.

Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, dafs der kleine Kern der Amylumkörner aus einer eigenthümlichen Substanz bestehen müsse, welche die Eigenschaft besitzt, durch erhöhte Temperatur bedeutend ausgedehnt zu werden, durch Einwirkung von Säuren und Alkalien aber eine permanente, absorbirbare Gasart zu bilden, wozu jedoch die Gegenwart von etwas Wasser eine nothwendige Bedingung zu seyn scheint. Ueber die chemische Beschaffenheit dieser Gasart kann ich nichts weiter sagen, als dafs sie sowohl von einer Auflösung von Aetzkali, als auch von Weinsteinsäure, Essigsäure und Schwefelsäure vollkommen absorbirt wird.

Die Einwirkung der Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure auf das Amylum sowohl im concentrirten Zustande, als auch wenn man im verdünnten Zustande Amylum längere Zeit damit kocht, ist bekannt und ich kann nichts Neues darüber hinzufügen. Wenn man aber diese Säuren verdünnt, und nun kalt auf Amylum einwirken läfst, so bringen sie zuerst fast dieselben Erscheinungen hervor, wie wässerige Aetzkalilösung oder wie heifses Wasser. Bleiben sie nun längere Zeit noch mit dem Amylum in Berührung, so lösen sie es, besonders wenn man die Flüssigkeit ein wenig erwärmt, ganz unverändert auf; man kann die Auflösung filtriren, und wenn man dann Iodlösung hinzusetzt, so entsteht ein voluminöser, intensiv blauer Niederschlag. Durch dieses Verhalten wird nun vollkommen die Ansicht von Raspail widerlegt, dafs die Iodstärke keine chemische Verbindung sey, und man hat dadurch zugleich einen leichten Weg gewonnen, sich die Verbindung rein darzustellen. Man verfährt dabei am besten so, dafs man Kartoffelstärkmehl mit Wasser

zu einem Kleister kocht, und nachdem dieser ziemlich erkaltet ist, so viel concentrirte Salzsäure nach und nach zusetzt, bis Alles aufgelöst ist; man kann noch etwas Wärme zur Beschleunigung der Auflösung anwenden, darf aber nicht stark erhitzen, weil sich sonst leicht das Amylum verändert. Diese Auflösung filtrirt man und präcipitirt nun durch Iod; man kann sich ohne Nachtheil einer Auflösung von Iod in Alkohol bedienen, da Alkohol zwar aus dieser Auflösung das Amylum fällt, aber nur erst, wenn man grofse Quantitäten davon zugesetzt hat. Den Niederschlag bringt man auf ein Filtrum, und läfst zuerst alle Flüssigkeit möglichst davon ablaufen, worauf man vorsichtig aussüfst. Die in Säure unlösliche Iodstärke ist löslich in reinem Wasser, und es löst sich schon im ersten Aussüfswasser ein Theil der Verbindung auf: diesen mufs man verloren gehen lassen, und überhaupt die durchgehende Flüssigkeit so lange weggiefsen, bis sie eine intensiv blaue Farbe hat. Nun läfst man wieder alle Flüssigkeit ablaufen, nimmt hierauf die feuchte Masse mit einem Glasspatel vom Filter herunter, und läfst sie auf einem Uhrglase unter einer Glocke über Schwefelsäure so lange trocknen, bis sie leicht zerreiblich geworden ist. Die zuletzt durchgelaufene Flüssigkeit kann man an der Luft oder über Schwefelsäure, nicht aber durch Wärme, verdampfen, und auch aus ihr noch eine Quantität Iodstärke darstellen. Die so gewonnene Iodstärke ist ziemlich rein und enthält nur noch unbedeutende Spuren von Salzsäure; sie bildet eine gummiartige, schwarzblaue, sehr glänzende Masse, welche im trocknen Zustande leicht zerreiblich ist, diese Eigenschaft aber bald durch Anziehen von etwas Feuchtigkeit verliert. In kaltem Wasser löst sie sich durch Schütteln ziemlich leicht und vollkommen mit schön blauer Farbe auf; erhitzt man aber diese Auflösung, so verliert sie ihre blaue Farbe, und nimmt eine ganz schwach gelbliche an, welche sich jedoch beim

Digitized by Google

Erkalten schnell wieder in die blaue Farbe umändert *). Diese Entfärbung tritt entweder schon weit vor dem Kochpunkte ein, und zwar wenn nicht viel Iodstärke in der Flüssigkeit gelöst ist, oder man muſs einige Zeit kochen, wenn nämlich die Lösung concentrirter ist. Beim Kochen einer solchen concentrirten Lösung bemerkt man deutlich violette Dämpfe, und wenn man alle übergehenden Dämpfe durch ein Glasrohr in eine Auflösung von Amylum leitet, so färbt sich diese durch das übergehende Iod intensiv blau; beim Erhitzen einer verdünnten Lösung kann man zwar keine violetten Dämpfe wahrnehmen, aber durch den Geruch entdeckt man sogleich freies Iod in der entfärbten Flüssigkeit, und die Intensität der blauen Farbe der Flüssigkeit wird nach jedem Erhitzen in dem Grade geringer, als man längere oder kürzere Zeit erhitzt, und also mehr oder weniger Iod ausgetrieben hat. Setzt man das Kochen lange genug fort, so kommt man endlich auf einen Punkt, wo auch beim Erkalten die Flüssigkeit vollkommen farblos bleibt; Iodwasserstoffsäure konnte ich dann nicht in ihr entdecken, daſs aber das Amylum darin noch unverändert ist, erkennt man sogleich durch Zusatz von Iod. Es wird also beim Erhitzen der Auflösung von Iodstärke Iod frei, und verflüchtigt sich, indem die Verwandtschaft zwischen Iod und Amylum durch die Wärme aufgehoben wird; es wirkt aber bei dieser Zerlegung auch noch die Auflöslichkeit des Iods in Wasser mit, und daher kommt es, daſs bei einer concentrirten Lösung von Iodstärke das Verschwinden der blauen Farbe länger dauert, als bei einer ver-

*) Es ist mir nicht unbekannt, daſs vor einiger Zeit in den Nachrichten der Pariser Academie von einem anderen Chemiker eine vorläufige Anzeige von diesem Experimente gemacht worden ist; zu meiner Rechtfertigung führe ich nur an, daſs ich schon einige Monate vor dieser Anzeige dem Hrn. Prof. Mitscherlich diesen Versuch gezeigt habe.

Digitized by Google

dünnten. Es zerlegt sich nämlich beim Kochen nur so viel Iodstärke, als der Menge Iod entspricht, welche in der Flüssigkeit sich auflösen kann, und wenn die Flüssigkeit mehr, als dies beträgt, von der Verbindung aufgelöst enthält, so muſs erst von dem freigewordenen, in der Flüssigkeit gelösten Iod mit den Wasserdämpfen fortgeführt werden, ehe eine neue Menge der Verbindung zerlegt werden kann. Wenn diese Erklärung richtig ist, so müſste auch eine concentrirtere Auflösung schneller sich entfärben, wenn man statt des Wassers eine Flüssigkeit nimmt, welche mehr Iod, als dieses auflösen kann, enthält, und dies erreicht man auch in der That durch einen geringen Zusatz von Alkohol, der aber nicht so groſs seyn darf, daſs sich Iodstärke ausscheidet; man erhält aber dann nach dem Verschwinden der blauen Farbe eine im Verhältnisse der Concentration der Auflösung dunkler gelb gefärbte Flüssigkeit.

Setzt man vorsichtig eine gröſsere Menge Alkohol zu der kalten, blauen Auflösung der Iodstärke, so kann man sie daraus vollkommen und mit unveränderter Farbe niederschlagen; eine zu groſse Menge Alkohol aber zersetzt die Verbindung, es wird Iod aufgelöst, und Amylum, das aber eine schwach weinrothe Farbe hat, schlägt sich nieder. Auch der Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure bewirkt in der blauen Auflösung eine vollkommene Ausscheidung der unveränderten Iodstärke, nur ist der Niederschlag gewöhnlich so fein, daſs man ihn anfangs nur unter dem Mikroskope erkennt, und längere Zeit zu seinem Absetzen erforderlich ist.

Aus diesen Versuchen, welche zunächst unumstöſslich beweisen, daſs die Iodstärke eine wahre chemische Verbindung ist, folgt auch noch mit Bestimmtheit, daſs in dieser Verbindung Iod und Amylum im unveränderten Zustande mit einander verbunden sind, und daſs keine Zersetzung bei der Verbindung geschieht; es gehört demnach die Iodstärke zu

den Ausnahmen von dem Gesetze, dafs nur zusammengesetzte Körper mit zusammengesetzten sich verbinden.

Eben so wie Iod geht auch Brom eine Verbindung mit dem Amylum ein, die sich durch eine orangegelbe Farbe auszeichnet; man erhält sie, wenn man eine Auflösung von Amylum in Salzsäure mit einer Auflösung von Brom präcipitirt. Die Bromstärke zersetzt sich aber ungleich leichter, als die Iodstärke, und läfst sich im trocknen Zustande nicht darstellen, denn schon bei der gewöhnlichen Temperatur überwiegt die grofse Flüchtigkeit des Broms die Verwandtschaft desselben zum Amylum; selbst der noch in der sauren Flüssigkeit befindliche Niederschlag fängt nach einiger Zeit an sich zu entfärben, indem zuerst die oberste Schicht und dann allmählig die ganze Masse eine weifse Farbe annimmt. Bei der wässerigen Auflösung der Verbindung findet ebenfalls beim Erhitzen eine Farbenveränderung statt; allein die Flüssigkeit nimmt nur ein helleres Gelb an, und der gröfste Theil des Broms geht dabei fort, so dafs nach dem Erkalten die Farbe um Vieles heller erscheint, als vor dem Erhitzen.

Mit Chlor scheint das Stärkmehl keine Verbindung bilden zu können; ich erhielt weder einen Niederschlag, wenn ich Chlorgas durch eine saure Amylumlösung leitete, noch auch wenn ich einer Auflösung von Amylum in Salzsäure eine Auflösung von chlorigsaurem Kalk zusetzte.

Die Auflösung des Amylums in Schwefelsäure scheint mehr mechanisch zu geschehen, als auf einer chemischen Verwandtschaft zu beruhen: ich habe mich wenigstens bemüht, die von Saussure beschriebene Verbindung von Schwefelsäure mit Amylum zu erhalten, und alle Versuche, welche ich in der Voraussetzung anstellte, dafs vielleicht das Amylum mit der Schwefelsäure eine der Schwefelweinsäure analoge Verbindung eingehe, haben zu keinem Resultate geführt. Eben so wenig konnte ich Verbindungen mit anderen Säuren er-

halten; im Verlaufe dieser Versuche aber wurde ich noch auf eine eigenthümliche Einwirkung der Essigsäure auf das Amylum aufmerksam, welche ich hier noch erwähnen muſs. Kocht man nämlich Amylum in einer Mischung von ungefähr gleichen Theilen der concentrirtesten Essigsäure mit Wasser, so bekommen alle Körner das durch Fig. 26 Taf. I dargestellte Ansehen; sie erscheinen mit einer Menge kleiner, ein wenig gekrümmter, auf beiden Seiten zugespitzter Nadeln besetzt, davon auch viele in der Flüssigkeit herumschwimmen, und deren Zahl sich noch bedeutend vermehrt, wenn man die Säure mit den Körnern noch einen oder einige Tage stehen läſst. Durch Iod färben sich diese Nadeln noch schwärzer als vorher, und in diesem Zustande lassen sie sich genauer untersuchen und erkennen. Wenn man nämlich einen Tropfen der Flüssigkeit, worin sie schwimmen, zwischen zwei Glasplatten bringt, und nun, nachdem man etwas Iodlösung zugesetzt hat, unter dem Mikroskope eine langsame Strömung in der Flüssigkeit hervorbringt, so sieht man, daſs die kleinen Nadeln beim Umdrehen als runde, schwach blau gefärbte Platten erscheinen, welche ganz so wie Uhrgläser vertieft sind, daſs sie aber wieder als Nadeln erscheinen, sobald man sie von der Seite betrachtet. Ganz dieselben Erscheinungen, die sich hiebei zeigen, kann man im Groſsen mit einem gefärbten Uhrglase hervorbringen, das man in Wasser legt und in verschiedene Stellungen bringt, und man kann daher über die wahre Natur dieser scheinbaren Nadeln nicht mehr in Zweifel seyn. Die Essigsäure, in der das Amylum unlöslich ist, hat demnach die Wirkung des Wassers so modificirt, daſs zwar die Körner auf die oben beschriebene Art zerspalten, ihre Schichten aber nur aufgelockert worden sind, und nur so viel Wasser aufgesogen haben, um sich von einander loslösen zu könnee; warum die Platten aber so klein erscheinen, weiſs ich nicht zu erklären. Damit das Experiment

recht gut gelinge, kommt es sehr darauf an, die richtige Concentration der Essigsäure zu treffen, denn sowohl zu starke als zu schwache Essigsäure bringt diesen Zustand weniger schön oder gar nicht hervor.

Ganz so, wie sich das Amylum aufserhalb der Zellen beim Kochen verändert, geschieht dies auch in den Zellen beim Kochen der Kartoffeln; es kommen aber hier noch einige interessante Erscheinungen hinzu, welche ich näher beschreiben will. Die ganze Kartoffel besteht aus grofsen Zellen, deren jede ungefähr 10 bis 20 gröfsere und kleinere Amylumkörner einschliefst, welche in einer Flüssigkeit liegen, die eine Menge vegetabilisches Eiweifs aufgelöst enthält; mit dieser Flüssigkeit sind auch die kleinen, hier und da zwischen den Zellen befindlichen Räume, die sogenannten Intercellulargänge, erfüllt. Beim Kochen der Kartoffeln lösen sich nun die Zellen, deren Wände im natürlichen Zustande an einander gewachsen sind, von einander, und erscheinen als frei liegende, rundliche Kugeln; zu gleicher Zeit haben die Amylumkörner alle in den Zellen befindliche Flüssigkeit aufgesogen, und nehmen nun den ganzen Raum der Zelle ein. Da aber das im Zellensafte gelöste vegetabilische Eiweifs ungefähr bei derselben Temperatur gerinnt, wo das Wasser anfängt auf das Amylum einzuwirken, so kann das Eiweifs nicht mit aufgesogen werden; es wird aber von den sich ausdehnenden Amylumkörnern auf den möglichst kleinsten Raum zusammengedrängt, und so bekommen die Zellen der gekochten Kartoffeln das durch Fig. 28 Taf. I dargestellte Ansehen *). Das geronnene Eiweifs erscheint als unregelmäfsige Fäden, welche zwischen den aufgequollenen

*) Auch diese Figur ist im Verhältnifs zu den übrigen viel kleiner gezeichnet; man mufs sich jede der scheinbaren Zellen im Innern ungefähr so grofs wie Fig. 20 oder 21 Taf. I denken.

Körnern liegen, und dem ganzen Inhalte der Zelle das Ansehen geben, als seyen darin wieder kleinere Zellen entstanden. Ich beobachtete gewöhnlich drei verschiedene Lagen solcher Eiweifsfäden in verschiedener Höhe; die oberste derselben ist durch fortlaufende Linien, die mittlere durch unterbrochene Striche und die unterste durch Punkte angezeigt. Nicht immer erhält man die Fäden so regelmäfsig und zusammenhängend, wie ich sie gezeichnet habe; dies findet nur statt, wenn die Trennung der Zellen recht vollkommen geschehen und auch alle zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit aufgesogen worden ist, ein Zustand, in welchem wir die gekochten Kartoffeln *mehlig* nennen. Ist dagegen die Trennung nur unvollkommen erfolgt, und noch Flüssigkeit zwischen den Zellen vorhanden, ein Zustand den wir *schlieffig* oder *wässerig* nennen, so bildet das geronnene Eiweifs mehr unzusammenhängende Blättchen.

Die Aehnlichkeit, welche das Innere der eben beschriebenen Zellen mit einem wirklichen Zellengewebe zeigt, drängte mir die Vermuthung auf, ob nicht die wirklichen Zellen auf eine ähnliche Weise entständen, und ob es nicht vielleicht zu ihrer Bildung nur eines Ausscheidungsmittels für die im Zellensafte entweder schon gelöst enthaltene oder auch durch das Ausscheidungsmittel selbst sich erst erzeugende Zellensubstanz bedürfe. Da wir über die Bildung der Zellen noch gar nichts wissen, wage ich es nur, diese Vermuthung als eine Hypothese auszusprechen, in der Hoffnung, dafs sie vielleicht zu weiteren Nachforschungen über diesen Gegenstand anrege.

(Poggend. Annal. Bd. XXXII. 129.)

Diastase und Dextrin.

Mit dem Namen Diastase haben Payen und Persoz einen eigenthümlichen Stoff bezeichnet, den sie in der gekeimten Gerste fanden, in Folge seiner Eigenschaft die Stärkmehlhüllen von der innern löslichen Substanz des Stärkmehls leicht zu scheiden. Sie findet sich in der Nähe der Keime der keimenden Gerste-, Hafer- und Weizenkörner, aber nicht im Würzelchen, auch nicht in den Wurzeln der keimenden Kartoffeln, sondern nur in den Knollen, in der Umgebung ihres Insertionspunktes, so wie unter den Fasern von Ailanthus glandulosa.

Zur Darstellung der Diastase wird gekeimte Gerste mit kaltem Wasser macerirt, ausgepreſst, die filtrirte Lösung bis 70° C. erhitzt, wieder filtrirt und mit Alkohol gefällt, die niedergefallene Diastase auf einem Filter gesammelt, und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol von dem noch damit verbundenen Rückhalte azotisirter Substanz befreit.

Die Diastase bietet das beste Mittel dar für die Fabrikation des Dextrins und Dextrinsyrups; die Stärkmehlhüllen frei von der mit Iod sich färbenden Substanz zu erhalten, und da diese Hüllen der Sitz des virösen Oels oder des Princips sind, welches gewissen Stärkmehlarten einen widerlichen Geruch ertheilt, und dieses nun mit den Hüllen zugleich abgeschieden wird, so werden jene Producte dabei nicht blos wohlfeiler, sondern auch reiner und wohlschmeckender erhalten, indem das Dextrin durch fortgesetzte Einwirkung der Diastase zuletzt völlig in eine Art Zucker und Gummi umgeändert wird. Aus der Wirkung der Diastase läſst sich auch der Uebergang der verschiedenen in den Stärkmehlkörnern eingeschlossenen löslichen Substanzen in die Säfte der Pflanzen erklären.

Digitized by Google

Zur Darstellung des Dextrins im Grofsen mittelst Diastase verfährt man auf folgende Weise. 2000 Kilogrm. Wasser werden in einem Kessel zu 25 bis 30° C. erhitzt, man zertheilt darin geschrotenes gutes Gersten-Luftmalz, erhöht die Temperatur auf 60° und rührt dann 500 Kilogrm. Stärkmehl hinein. Die Menge des Malzes richtet sich nach der Güte desselben, 6 — 10 Procent des Stärkmehls. Auch kann man die Malzlösung für sich bereiten und mit Thierkohle entfärben, wodurch man dann noch schönere Producte erhält.

Man hält nun das Ganze 20 bis 30 Minuten lang in einer Temperatur von 70° C., bis die anfangs milchigte und zähe Flüssigkeit allmählig klar und flüssig wie Wasser geworden ist. Dann wird die Temperatur zu 95 bis 100° C. erhöht, die Flüssigkeit nach einiger Ruhe abgezogen, filtrirt und verdampft, während dessen der Schaum, der den gröfsten Theil der Tegumente enthält, abgenommen wird. Man dampft ab, bis die syrupartige Flüssigkeit beim Abtröpfeln eine breite Haut bildet, gieſst sie dann aus, worauf sie nach dem Erkalten eine undurchsichtige Gallerte bildet. In dünnen Schichten der Wärme einer Trockenstube ausgesetzt, liefert sie trocknes Dextrin, welches sich leicht aufbewahren läfst. Je reicher der Zuckergehalt desselben ist, um so schwieriger trocknet es. Die Masse kann zu Hefen und nachher zu gewöhnlichem gut geknetetem Teige gemengt, unmittelbar bei der Brodbereitung benutzt werden.

Zur Darstellung des *Dextrinsyrups* befolgt man dasselbe Verfahren, aber man unterhält die Temperatur zwischen 65 — 75° drei bis vier Stunden lang, um das Dextrin möglichst zu zerstören und in Zucker zu verwandeln, was durch Prüfung mit Iod leicht zu erkennen ist. Wenn man mehr Gerstenmalz anwendet, 10 bis höchstens 20 Proc., so reicht oft ein halb- bis einstündiges Erhitzen hin, um den Zweck zu

erreichen. Der Dextrinsyrup ist besonders geeignet zur Bereitung vieler geistiger Getränke.

Das rohe Dextrin, wie es nach obigem Verfahren gewonnen wird, besteht aus drei verschiedenen Substanzen:

1) aus einer in kaltem Wasser unlöslichen, in heifsem Wasser löslichen, mit Iod sich färbenden Substanz, identisch mit der inneren Stärkesubstanz;

2) aus einer dem Gummi analogen, in kaltem und heifsem Wasser, wie auch in schwachem Alkohol löslichen, mit Iod sich nicht färbenden Substanz;

3) aus einem in Wasser und Alkohol löslichen, mit Iod ebenfalls sich nicht färbenden, gährungsfähigen Zucker.

Wenn Diastase eine hinreichende Zeit auf Dextrin wirkt, so wird die erste dieser Substanzen völlig in die beiden andern verwandelt.

Getrocknet ist das rohe Dextrin farblos durchsichtig; in kaltem Wasser wird es zu Hydrat und undurchsichtig; durch Fltriren bleibt das reine Dextrin zurück und Zucker und Gummi lösen sich auf. In Wasser von 65° löst es sich mit, schlägt sich aber beim Erkalten theilweise nieder, und die Lösung wird trübe, welches von sich ausscheidenden feinen Resten von Tegumenten herrührt, was nach mehrmaligem Erhitzen aufhört.

Von Alkohol wird die Lösung gefällt, und durch Iod färbt sich diese Substanz, sowohl im gelösten als trocknen Zustande, nach Verhältnifs der Concentration, blau, violett und schwarz.

Die *gummiartige Substanz* des rohen Dextrins kann man darstellen, wenn man dasselbe mit kaltem Wasser behandelt und die Auflösung mit Alkohol niederschlägt, den Niederschlag wiederholt in Wasser auflöst und durch Alkohol fällt.

Die *zuckerartige Substanz* gewinnt man durch Abdestilli-

ren der eben bemerkten spirituösen Lösungen und Verdunsten des Rückstandes. Durch wiederholtes Auflösen und Austrocknen kann man sie reinigen. Obgleich sie wenig Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht, so läfst sie sich doch nur schwierig austrocknen.

Die *Stärkmehltegumente* werden, wenn sie ganz frei von Dextrin sind, von Iod nicht mehr gefärbt.

Was die technischen Benutzungen des Dextrins betrifft, so ist in Hinsicht auf Benutzung dieser Präparate zu Speisen und Getränken besonders der Umstand von Wichtigkeit, dafs mit den Tegumenten zugleich das übelschmeckende und selbst giftige Princip mancher Stärkmehlarten entfernt wird, indem das Fuselöl in der Stärke präexistiren dürfte. Durch successives Waschen des Stärkmehls mit Alkohol und Wasser kann man demselben jenes ätherische Oel ziemlich vollständig entziehen, und es mit Vortheil als Ersatz der ausländischen Stärkearten anwenden. Zur Bereitung von Brod, Backwerken, Chocolade, Suppen u. s. w. ist das Dextrin deshalb auch sehr zu empfehlen.

Mit Nutzen kann man dasselbe auch anwenden, statt des Gummi, bei Leiden der Gedärme, auch der Brust. Serres hat es mit Erfolg im Hospital de la Pitié gebrauchen lassen.

Das rohe Dextrin kann mit Vortheil zur Umdickung der Beitzen, zur Gummirung der Farben, Fabrikation bunter Papiere, der Filze u. s. w. gebraucht werden. Bei der Bereitung des Biers, des Ciders, der Trauben- und Johannisbeerweine wird es das Alkohol liefernde Princip vervollständigen, und hiebei den mittelst Schwefelsäure bereiteten Stärkesyrup ersetzen, wobei zugleich der darin befindliche schwefelsaure Kalk und der Geschmack des ätherischen Oels vermieden wird.

Wichtig ist besonders für die Bierbrauerei der Umstand, dafs die Stärkelösungen nach vollständiger Entfernung der

Digitized by Google

Tegumente, durch hinreichende Einwirkung der Diastase, beim Erkalten sich nicht mehr trüben.

(Annales de Chim. et de Phys. LIII. 73.) *)

Gummi.

Ueber das arabische und Senegal-Gummi hat Dr. Herberger einige vergleichende Versuche angestellt, aus welchen sich folgerte, dafs aufser ihren äufseren verschiedenen Merkmalen beide sich noch anderweitig unterscheiden. Das specifische Gewicht des arabischen Gummi (1,4606 bis 1,5256) ist etwas geringer als das des Senegal-Gummi (1,5686 bis 1,6511). 100 arab. Gummi verlieree bei +34° R. 8,5 Th. Wasser, bei einer Temperatur von 80° R. 17,11; 100 Senegal-Gummi verlieren bei 34° R. 10,5 Th. Wasser, bei 100° R. 19,475. Das Senegalgummi bildet mit Wasser gekocht eine zitternde Gallerte nach dem Erkalten, das arabische Gummi aber bildet einen Schleim; auch besitzt das Senegalgummi ein gröfseres Vermögen Oele zu involviren, als das arabische Gummi, während zum blofsen Mucilago das arabische Gummi seines milderen Geschmacks wegen dienlicher seyn dürfte. Uebrigens ist die Auflöslichkeit beider Gummiarten weit gröfser als sie Guerin angibt.

(Buchn. Repert. XLVII. 19.)

Alizarin.

Zur Darstellung dieses für die Färberei so wichtigen Körpers gibt Jobs in Wien folgende Methode an, welche im Wesentlichen auf der Zubereitung des Krapplacks nach Robiquet und Colin beruht.

*) Vergl. hiemit den vorhergehenden Aufsatz. D. R.

Guter Krapp wird erst mit kaltem Wasser ausgewaschen, um das gelbe Pigment zu entfernen, dann mit kochendem Wasser, dem etwas Alaun zugesetzt worden ist, so oft übergossen und eine Zeitlang damit stehen gelassen, bis das Wasser sich nicht mehr gefärbt zeigt. Die rothen Auszüge werden filtrirt, und so lange mit einer Auflösung von basisch kohlensaurem Natron vermischt, als noch ein Niederschlag sich abscheidet. Dieser besteht aus Alizarin in Verbindung mit Thonerde; man setzt ihm etwas Schwefelsäure zu, dampft zur Trockne ab, und digerirt mit absolutem Alkohol, welcher das Alizarin und die überschüssige Schwefelsäure aufnimmt. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand zur Trockne gebracht und durch kaltes Wasser die anhängende Schwefelsäure entfernt.

Der getrocknete, nicht mehr sauer reagirende Rückstand wird mit Alkohol behandelt, wodurch das reine Alizarin sich auflöst, und durch Verdampfen des Alkohols als ein gelbrothes Pulver erhalten wird.

Kürzer gelangt man noch zum Ziele, wenn man den lufttrocknen Niederschlag von Alizarin-Thonerde mit verdünnter Schwefelsäure blos kalt zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit anrührt und diese mit absolutem Alkohol kalt schüttelt, welcher das Alizarin fast rein auflöst. Die Tinctur reagirt nur wenig sauer, und die schwefelsaure Thonerde bleibt, sehr blafsroth gefärbt, ungelöst zurück.

(Schweigg. Seidel's Journ. LXIX. 283.)

Digitized by Google

Ueber das grüne Chromule (Chlorophylle) der Pflanzen und seine Umfärbung in Roth;

von

M. Ronchas, Pharmaceut der Marine 1ster Klasse.

Bevor der Verfasser seine Hypothese entwickelt, die vor allen bis jetzt bekannten den Vorzug haben soll, am wenigsten hypothetisch zu seyn, zählt er Alles auf, was über diesen Gegenstand seither schon geschrieben worden ist. Sodann läfst er eine Reihe angenommener Thatsachen vorangehen, auf welche er diese neue Hypothese stützt. Sie sind hauptsächlich folgende:

1) Die Anwesenheit von Wasserstoffgas in der Luft begünstigt das Grünwerden bedeutend, und erhöht diese Farbe. Pflanzen, die selbst des Sonnenlichts beraubt sind, nehmen auch in der Dunkelheit eine grünliche und grüne Farbe an, wenn die Luft Wasserstoff enthält.

2) Nach Berthollet haben die Pflanzenblätter die Eigenschaft, sowohl das Wasser als auch die Kohlensäure zu zersetzen, wenn sie dem Sonnenlicht ausgesetzt sind. Während Sauerstoff theils durch Zersetzung der Kohlensäure, theils des Wassers entbunden wird, tritt der Kohlenstoff und das Wasser in Verbindung mit den verbrennlichen Theilen der Pflanzen. Deshalb soll sich Sauerstoff und Wasserstoff nie in dem Wasser bildenden Verhältnisse vorfinden, sondern immer ein Ueberschufs von Wasserstoff. Im Dunkeln lebende Pflanzen liefern weniger Wasserstoff und weniger Oel.

3) Nach Gough soll ohne Einwirkung des Sauerstoffs die grüne Farbe sich nicht bilden; wie denn auch erwiesen ist, dafs die Pflanzen eine kleine Quantität Sauerstoff aufnehmen, und dafs sie im Sonnenlicht grün werden, selbst wenn sie unter atmosphärische Luft haltiges Wasser gesetzt

sind. Es steht ferner zu vermuthen, dafs bei der Zersetzung, welche der Grünstoff auf die Kohlensäure ausübt, nicht Kohlenstoff allein, sondern eine Verbindung von Sauerstoff und Kohlenstoff von den Pflanzen aufgenommen wird, und zwar (nach Saussure) $^2/_3$ des zur Bildung von Kohlensäure erforderlichen Sauerstoffs.

4) Man weifs aus den Versuchen von Dumas und Boullay, dafs das Kohlenwasserstoffgas die Rolle einer Base spielt, etwa dieselbe Sättigungscapacität des Ammoniaks besitzt, und leicht den sauren Charakter der Körper abstumpft, die es enthalten.

5) Runge fand in vielen Pflanzenfamilien eine eigenthümliche Säure, fest, blafsgelb, Lackmusaufguſs röthend, an der Luft unveränderlich. — Diese Säure, mit einem Alkali gesättigt und der Luft ausgesetzt, nimmt Sauerstoff auf und wird nach und nach grün; Säuren schlagen sie aus dieser Verbindung als ein mehr oder weniger rothgefärbtes Pulver nieder, welches *Grünsäure* ist (Acide verdique). Diese löst sich wieder grün in den Alkalien: die grünsäuerlichen sind gelb, die grünsauren grün.

6) Die ursprüngliche Farbe des vegetabilischen Gewebes ist weifsgelblich.

7) Rouelle erweist, dafs der grünfärbende Pflanzenstoff harziger Natur ist; andere betrachten ihn als ein grüngefärbtes Wachs, und Pelletier erkennt das Chlorophyll für ein Gemisch von Wachs und Oel.

Sehen wir nun, wie der Verfasser in Bezug auf oben Gesagtes seine Theorie entwickelt. — Diese besteht darin, anzunehmen, dafs in dem Maafse, wie sich während der Keimung Kohlensäure entbindet, sich gleichzeitig nicht allein eine zuckerige Substanz, eine milchige Flüssigkeit und Essigsäure bildet, sondern auch die oben erwähnte Grünsäure (Ac. verdique). — Sobald nun das Licht auf die keimende Pflanze

Digitized by Google

wirkt, so zersetzen sich das kohlensaure Gas und das Wasser; — der Sauerstoff der Kohlensäure und des Wassers ist ausgetrieben, und der Kohlenstoff verbindet sich theilweise mit dem Wasserstoff des Wassers und bildet so Kohlenwasserstoff, jene Base, welche alsbald die Grünsäure sättigt, während der andere Theil Kohlenstoff sich zur Bildung verschiedener organischer Stoffe gesellt. — Wir wissen aber, dafs der gesättigte und ungefärbte *grünliche* Stoff (verdite), der Luft ausgesetzt, Sauerstoff aufnimmt und grün wird, indem er sich in *Grünstoff* (verdate) umbildet. — Nun aber läfst sich diese Eigenthümlichkeit leicht erklären, da, wie Gough sagt, die grüne Farbe ohne Einwirkung des Sauerstoffs nicht erscheinen wird, und während der Vegetation immer Aufnahme von Sauerstoff stattfindet; überdies könnte der Sauerstoff des zersetzten Wassers diese Rolle übernehmen. — Die chemische Zusammensetzung des Chromules spricht ebenfalls zu Gunsten des Vorhandenseyns einer grünsauren Kohlenwasserstoffverbindung, da sie bestätigt, dafs dieses Chromule sehr reich ist an Wasserstoff und Kohlenstoff, sey sie nun ein Harz, ein Wachs oder ein Oel. Zudem wissen wir, dafs nach den allgemeinen Gesetzen, welchen Vegetabilien in ihren Zusammensetzungen unterworfen sind, eine Substanz, die z. B. viel Wasserstoff enthält, zu gleicher Zeit viel Kohlenstoff enthält, und umgekehrt.

Die Umfärbung des grünen Chromuls in rothes kommt auf Rechnung der Bildung einer Säure. Da die Blätter (nach Becquerrel) Essigsäure entwickeln, so zerlegt diese die grünsaure Kohlenwasserstoffverbindung, und die Grünsäure, so freigeworden, zeigt sich in ihrer natürlichen, mehr oder weniger dunkelrothen Farbe (siehe Nro. 5). Die Naturkräfte, welche die Zersetzungen und Verbindungen bewirken, sind Licht, Wärme, Electricität, ohne dafs man jedoch sagen könnte, wie diese Imponderabilien gerade wirken. So scheint

Digitized by Google

das Licht durch seine durchdringende Klarheit auf die allmählige Färbung der Pflanzen zu wirken, und durch die leise Erschütterung und Bewegung der feinsten Gewebe und Organe durch die Wärme erscheint uns die vegetabilische Kraft und Thätigkeit. — Der Einfluſs der Electricität wird durch die lebhaftere Grünfärbung electrisirter Pflanzen beurkundet, und scheint die Zersetzung des kohlensauren Gases zu begünstigen, wie man denn bei allen chemischen Veränderungen denselben verspürt. — Einige führen die ganze Vegetation auf die Thätigkeit zweier Voltaischen Säulen zurück. Dutrochet schlieſst sogar aus seinen Beobachtungen, daſs alle Blumen- und Pflanzenblätter gleichsam als Stoffe zu betrachten sind, die mit entgegengesetzten Electricitäten begabt sind; und zwar ist die obere Fläche des Blattes der negative oder desoxydirende Pol, während die untere Fläche desselben positiv ist, und durch die kleinen lufthaltenden Höhlungen Sauerstoff aufnimmt, also oxydirend wirkt. Die negative Fläche ist als obere dem Licht zugewendet, während die positive dessen Einfluſs entzogen seyn muſs, weshalb ein Blatt abstirbt, wenn man es in eine Stellung zwingt, welche die untere Fläche dem Lichte preisgibt. Auf diese Weise wäre das Spiel der Oxydation oder Desoxydation durch die beiden Pole einer organischen, voltaischen Säule bewirkt, unter dem Einflusse des Lichtes.

Indessen muſs man nicht hieraus schlieſsen, daſs alle Pflanzen in gleichem Grade der vereinigten Thätigkeit des Lichts, der Wärme und Electricität dieselben Erscheinungen in ihrer Färbung verdanken, denn jede Pflanze hat hiezu ihre eigne Dosis nöthig, und das Licht, welches hinreicht gewisse Algen zu grünen, würde andern Pflanzen diesen Dienst versagen. Eben so verhält es sich bei dem Uebergang der grünen Farbe des Chromuls in die rothe Farbe.

(Ausz. a. d. Journal de Chimie médicale X année, Juin 1834.)

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung des Nitrobenzids und Sulfobenzids;

von

E. Mitscherlich.

---

1) Das Nitrobenzid.

Reine ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, dafs man es damit destilliren kann, ohne dafs es verändert wird. Mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwickelung statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf; die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süfsem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und des Zimmtöls liegt; bei 15° beträgt ihr specifisches Gewicht 1,209, sie kocht bei 213° und destillirt unverändert über. Bei 3° wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen; mit dieser Substanz kann man Salpetersäure destilliren, ohne dafs sie sich verändert. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwickelung von schwefliger Säure und unter starker Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom durch die Flüssigkeit

geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch ein heifses Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung statt, indem sie Chlorwasserstoffsäure bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, dafs die Gefäfse zersprengt werden; eine wässerige Kaliauflösung wirkt wenig darauf ein, Kali in Alkohol aufgelöst zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht, damit gekocht färbt sich die Auflösung intensiv roth. Destillirt man die rothe Auflösung, so erhält man eine rothe Substanz, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest ist; ich werde späterhin darauf zurückkommen. Ammoniak wirkt nicht darauf.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

0,273 Grm. der Verbindung mit Kupferoxyd verbrannt, gab 0,574 Kohlensäure, worin 0,1593 Kohle, und 0,1015 Wasser, worin 0,01126 Wasserstoff enthalten sind; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,36 Kohlenstoff und 4,123 Wasserstoff enthalten.

0,4875 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,037 Kohlensäure, worin 0,287 Kohlenstoff, und 0,1775 Wasser, worin 0,0197 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist in 100 Theilen der Verbindung 58,70 Kohlenstoff und 4,04 Wasserstoff enthalten.

0,317 Grm. der Verbindung gaben 28 C. C. Stickstoff bei 760 Millim. corr. Barometerstand und 15° Temperatur, darnach enthält die Verbindung 10,6 Proc. Stickstoff. Bei einem zweiten Versnch gaben 0,2505 der Verbindung 25 C. C. Stickstoffgas von 20° ½ und 762,6 Millim. corr. Barometerstand; darnach enthält die Verbindung 11,8 Proc. Stickstoff. Die Substanz wurde bei diesem Versuch mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise verbrannt, nachdem vor dem Zer-

Digitized by Google

springen der Kugel, welche die Verbindung enthielt, die Luft aus dem Verbrennungsrohr durch Kohlensäure, welche durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd entwickelt wurde, ausgetrieben war; nach dem Verbrennen wurde alles Stickstoffgas, welches noch in dem Rohr zurückgeblieben war, wiederum durch Glühen einer anderen Menge von kohlensaurem Bleioxyd ausgetrieben. Diese Methode, welche von Dumas angegeben worden ist, scheint mir für diese Bestimmungen ein sehr genaues Resultat zu geben.

Nach dem Mittel dieser Versuche besteht daher die Verbindung, da das Fehlende Sauerstoff ist, in 100 Theilen aus:

58,53 Sauerstoff
4,08 Wasserstoff
11,20 Stickstoff
25,99 Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung kommt folgender Zusammensetzung so nahe, dafs man keine andere für richtiger ansehen darf, nach der nämlich die Verbindung besteht aus:

58,92	Kohlenstoff	= 12	Maafs	Kohlenstoffgas
4,008	Wasserstoff	= 10	-	Wasserstoffgas
11,37	Stickstoff	= 2	-	Stickstoffgas
25,69	Sauerstoff	= 4	-	Sauerstoffgas.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Substanz im gasförmigen Zustand gab folgendes Resultat:

Corrig. Barometerstand beim Zuschmelzen	755^{mm},3	
Corrig. Thermometerstand des Metallbades	251°	
Das Rohr mit dem Gase gefüllt wog	47,258	Grm.
Das Rohr mit trockner Luft von 10° und 755^{mm},3	46,880	
Das Rohr mit Wasser von 15° gefüllt wog	272,0	Grm.
An Luft von 15° war zurückgeblieben	1,3	C. C.

Specifisches Gewicht des Gases = 4,40.

Zwei andere Versuche, bei welchen ein grofser Ueber-

Digitized

schufs der Substanz genommen und die zurückgebliebene Luft nicht bestimmt wurde, gaben 4,35 und 4,38. Da das specifische Gewicht stets etwas höher ausfällt, weil die Temperatur im Rohr etwas niedriger ist, als die des Metallbades, so ist

	3	Maafs	Kohlenstoffgas	= 2,5314
1 Maafs Nitrobenzidgas =	2½	-	Wasserstoffgas	= 0,1720
	½	-	Stickstoffgas	= 0,488
	1	-	Sauerstoffgas	= 1,1026
				4,2940

Da nun ein Maafs Salpetersäure sehr wahrscheinlich aus ½ Maafs Stickstoffgas und 1¼ Maafs Sauerstoffgas besteht, so hat sich also ein Maafs Salpetersäuregas mit einem Maafs Benzin zu einem Maafs Nitrobenzidgas verbunden, indem ½ Maafs Wasserstoffgas und ¼ Maafs Sauerstoffgas aus der Verbindung sich ausgeschieden haben.

2) Das Sulfobenzid.

Setzt man zu Nordhäuser Vitriolöl so lange in kleinen Mengen Benzin hinzu, bis beim Umschütteln nichts mehr davon aufgelöst wird, so sondert sich, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit etwas Benzin, welches im Ueberschufs zugesetzt war, eine krystallinische Substanz in so geringer Menge aus, dafs sie kaum 1 bis 2 Procent vom angewandten Benzin beträgt. Mit kohlensaurer Baryterde gesättigt und durch schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt, krystallisiren aus der so erhaltenen Flüssigkeit, wenn man sie vollständig verdampfen läfst, Krystalle von einer Verbindung von Kupferoxyd mit der Säure des löslichen Barytsalzes heraus, benzinschwefelsaures Kupferoxyd nämlich. Setzt man dagegen Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne dafs im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure

zeigt, eine zähe Flüssigkeit, welche in wenig Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit viel Wasser versetzt wird, sich die krystallinische Substanz in gröfserer Menge aussondert, so dafs man vom angewandten Benzin an 5 bis 6 Proc. von dieser Substanz erhält. Sättigt man die Säure mit Baryt und zersetzt das lösliche Barytsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so krystallisirt beim Abdampfen des Kupfersalzes zuweilen nichts, zuweilen nur ein Theil heraus, der das gewöhnliche benzinschwefelsaure Kupferoxyd ist; ein anderer Theil, und zwar die gröfsere Menge, scheidet sich als unkrystallinisches Pulver beim Eintrocknen der Auflösung ab. Da man ein ähnliches Salz erhält, wenn man die krystallinische Substanz mit erwärmter concentrirter Schwefelsäure behandelt, so halte ich es für wahrscheinlich, dafs dieses nicht krystallisirte Kupfersalz eine Säure enthält, welche sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die krystallinische Substanz bildet. In einer Notiz, welche ich bald über die Zusammensetzung dieser Säure bekannt machen werde, werde ich auf dieses Salz wieder zurückkommen.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig in Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie auf in Aether, filtrirt die Auflösung und läfst sie krystallisiren, die Krystalle destillirt man.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen, in bestimmbaren Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und Schwefels liegt; sie ist farblos und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich auf und wird durch Wasser daraus gefällt; mit Schwefelsäure erhitzt,

verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche sich mit der Baryterde zu einem löslichen Salze verbindet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, läfst sie sich ohne Zersetzen abdestilliren: in stark erhitzten schmelzenden Salpeter, oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, dafs es sich zersetzt, geschüttet zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, erhitzt man aber die Substanz bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem sich Chlorbenzin, worauf ich später zurückkommen werde, bildet. Nach vielen vergeblichen Versuchen, bei denen ich diese Substanz über Kupferoxyd, über Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium oder kohlensaurem Kali leitete, gelang es mir vermittelst dieser Zersetzung, den Schwefel- und Sauerstoffgehalt derselben genau zu bestimmen. Den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmte ich durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Weise.

0,335 Grm. der Substanz gaben 0,801 Grm. Kohlensäure, worin 0,2217 Grm. Kohle, und 0,1375 Grm. Wasser, worin 0,01525 Wasserstoff enthalten sind.

0,295 Grm. durch Chlor zersetzt, gaben, indem die Producte in Ammoniak geleitet wurden und mit Ammoniak abgespült worden, 0,304 schwefelsauren Baryt, worin 0,1045 Schwefelsäure enthalten sind.

Hundert Theile der Substanz gaben also:

66,18	Kohlenstoff
4,552	Wasserstoff
35,42	Schwefelsäure
106,152	

Der Ueberschufs bei der Analyse urd das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Wasserstoff zeigt hinreichend, dafs die

Digitized by Google

Verbindung auf folgende Weise zusammengesetzt ist, nämlich aus:

66,42	Kohlenstoff	= 12 C
4,52	Wasserstoff	= 10 H
14,57	Schwefel	= S
14,49	Sauerstoff	= 2 O.

Beide Verbindungen haben sich daher gebildet, indem Salpetersäure und Schwefelsäure sich zu einer neutralen Verbindung mit dem Benzin vereinigt, und indem aus der Verbindung 2 Maafs Wasserstoff und 1 Maafs Sauerstoff sich als Wasser ausgeschieden haben. Dieses ist unstreitig der Grund, weswegen diese Verbindung so innig ist, dafs man durch die gewöhnlichen Mittel, wodurch man Säuren auszutreiben pflegt, diese Verbindungen nicht zerlegen kann. Sie sind ein entscheidendes Beispiel dieser Art, und lassen einen directen Schluſs auf die Zusammensetzung einer grofsen Anzahl von organischen Verbindungen zu. Da diese Substanzen den Amiden am nächsten stehen, so schlage ich für die erstere den Namen Nitrobenzid, für die zweite den Namen Sulfobenzid vor. Auf ähnliche Weise kann man die Verbindung, welche man durch Destillation des festen Chlornaphthalin, wobei Chlor und Wasserstoff weggehen, Chlornaphthalid nennen.

(Poggend. Annalen Bd. XXXI. S. 625.)

Ueber das Stickstoffbenzid;

von Demselben.

Wenn Nitrobenzid (= 12 C 10 H 2 N 4 O) mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässerige Kaliauflösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein, löst man das Kali in Alkohol auf und

Digitized by Google

setzt eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol hinzu, so findet beim Erwärmen derselben eine rasche Einwirkung statt. Es bildet sich ein Kalisalz, welches jedoch nicht Salpeter ist, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschufs von Kali weiter nicht einwirkt; unterwirft man die rothe Auflösung der Destillation, so geht zuletzt eine rothe Substanz über, welche beim Erkalten in grofsen Krystallen anschiefst; legt man sie auf Löschpapier, um die Flüssigkeit, welche mit übergegangen, aufsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in grofsen, gut ausgebildeten rothen Krystallen.

Diese Substanz ist leicht löslich in Aether und Alkohol; beim Verdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt sie in grofsen Krystallen zurück; kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nur so viel, dafs es etwas gefärbt erscheint; beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer concentrirten Kaliauflösung und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr wenig löslich; in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich dagegen auf, und wird beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser daraus gefällt. Wird die Auflösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet eine Zersetzung statt, Kohle setzt sich ab und schweflichte Säure entwickelt sich. Mit Kali, wie concentrirt auch die Auflösung seyn mag, läfst sie sich ohne Zersetzung destilliren, eben so mit Kalkerde.

Bei 65° schmilzt sie, bei 193° kocht sie und läfst sich, ohne dafs sie zersetzt wird, überdestilliren. Die geringe Menge, welche ich von dieser Substanz besafs, hat mich abgehalten, das specifische Gewicht derselben im gasförmigen Zustande zu bestimmen. Die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen. wie dieses bei den Verbindungen, welche man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und das Naph-

thalin erhält, der Fall ist, und welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten.

0,402 Grm. der Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,1565 Grm. Kohlensäure, worin 0,320 Grm. Kohlenstoff, und 0,198 Grm. Wasser, worin 0,02197 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach enthalten 100 Theile 79,5 Proc. Kohlenstoff und 5,46 Wasserstoff.

0,4055 Grm. gaben 1,155 Grm. Kohlensäure, worin 0,3196 Grm. Kohlenstoff, und 0,199 Grm. Wasser, worin 0,02207 Grm. Wasserstoff enthalten ist; darnach enthalten 100 Theile 78,82 Kohlenstoff und 5,44 Wasserstoff.

0,5025 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, indem durch Glühen von kohlensaurem Bleioxyd zuerst die atmosphärische Luft und am Ende der Operation das Stickstoffgas ausgetrieben wurde, 58½ C. C. Stickstoffgas von 19°½ bei 772^{mm},00 corr. Barometerstande, also 56,3 C. C. von 0° und bei 760^{mm} B. oder 0,0715 Grm. Stickstoff; darnach sind in 100 Theilen 14,23 Stickstoff enthalten.

0,25275 Grm. gaben 33 C. C. Stickstoffgas von 19° bei 770^{mm},5 corr. B., also 31,2 Stickstoffgas von 0° bei 760^{mm} B. oder 0,0396 Grm. an Stickstoff; darnach sind in 100 Theilen 15,67 Theile Stickstoff.

Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel, so gibt die Untersuchung für 100 Theile der Substanz:

79,16 Kohlenstoff
5,45 Wasserstoff
14,95 Stickstoff

99,56.

Die nach einem einfachen Verhältnifs berechnete Zusammensetzung, welche der gefundenen so nahe kommt, dafs sie als die richtige anzusehen ist, ist folgende:

Kohlenstoff = 79,30 = 12 C
Wasserstoff = 5,30 = 10 H
Stickstoff = 15,40 = 2 N.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Körpers mit dem Nitrobenzid, so hat sich 4 Maafs Benzingas = 12 C 12 H mit 2 Maafs Stickstoffoxydul 2 N 1 O verbunden, und aus der Verbindung ist 1 O + 2 H als Wasser ausgeschieden; es ist also Nitrobenzid, dem der Sauerstoff entzogen worden ist.

(Poggend. Annal. Bd. XXXII. S. 225.)

Ueber Benzoëschwefelsäure;

von Demselben.

Concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht, und verschiedene andere concentrirte Säuren lösen die Benzoësäure leicht auf, welche beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser gröfstentheils sich wieder aussondert. Setzt man dagegen zu wasserfreier Schwefelsäure Benzoësäure hinzu, so verbindet sie sich damit, unter Entwickelung von Wärme, zu einer zähen durchscheinenden Masse, indem Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht und eine eigenthümliche Verbindung gebildet wird. Bei einem Ueberschufs von Benzoësäure scheidet sich Benzoësäure, wenn man die zähe Masse auflöst, aus; mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure mit Baryterde verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu der filtrirten Auflösung Chlorwasserstoffsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter im warmen Wasser löslich ist, wovon ein Theil bei 20° 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann.

Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht

Digitized by Google

an der Luft; mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen, wodurch z. B. weinschwefelsaure Salze zerlegt werden, behandelt, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches auch zu erwarten war, da, wie bekannt, auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden. Bis 200° erhitzt, verloren 5,4405 Grm. des Barytsalzes 0,523 Grm. Wasser; 100 Th. des Rückstands waren daher mit 10,63 Th. Wasser verbunden gewesen. Nach der Untersuchung, welche ich sogleich anführen werde, verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Baryterde wie 1 : 3. Jenseits dieser Temperatur erhitzt, ging kein Wasser mehr über; die Zersetzung der Säure tritt erst bei einer viel höheren Temperatur ein. Zur Untersuchung der Säure wurde das Barytsalz angewandt, welches bei 200° wasserfrei dargestellt worden war.

1,705 Grm. des Barytsalzes mit Schwefelsäure gefällt, gab 0,737 Grm. schwefelsaurer Baryterde; darnach geben 100 Th. 43,22 Th. schwefelsaurer Baryterde, worin 14,87 Schwefelsäure enthalten sind.

1,812 Grm. des Barytsalzes gab, mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron *) geglüht, beim

*) Ich habe die Natronsalze den Kalisalzen vorgezogen, weil man das kohlensaure Natron leicht rein von Kieselsäure erhalten kann. Die schwefelsaure Baryterde erhält man jedoch bei diesen Versuchen selbst durch langes Auswaschen nie rein. Geglüht backt sie stets zusammen; reibt man die zusammengebackene Masse mit Wasser an, so reagirt das Wasser basisch, enthält aber keine Spur von Baryterde; mit diluirter Schwefelsäure gekocht, erhält man schwefelsaures Natron. Ich habe stets diese Operation mit der schwefelsauren Baryterde bei diesem und den früheren Versuchen ähnlicher Art vorgenommen. Die Bestimmung der Schwefelsäure gibt daher kein so genaues Resultat, als die Bestimmung der Basis, welche ich auch stets als für die Zusammensetzung der Säuren dieser Klasse als am

Auflösen der Masse in Wasser und Sättigen mit Salpetersäure, 0,776 Grm. schwefelsauren Baryt als Rückstand, welche Menge 42,82 Th. schwefelsaurer Baryterde oder 14,71 Proc. Schwefelsäure entspricht; die filtrirte Auflösung, mit salpetersaurer Baryterde gefällt, gab 0,7895 Grm. schwefelsaurer Baryterde; diese entspricht 43,57 Proc. schwefelsaurer Baryterde oder 14,97 Proc. Schwefelsäure. Es folgt aus diesem Versuch, dafs die Schwefelsäure, welche man durch Zersetzen der Säure erhält, doppelt so viel beträgt, als die im Salz enthaltene Baryterde zu ihrer Sättigung bedarf.

1,517 Grm. des Barytsalzes gab, mit Kupferoxyd verbrannt, 1,721 Kohlensäure, worin 0,47637 Kohlenstoff, und 0,27675 Wasser, worin 0,0282 Wasserstoff enthalten ist; darnach ist im Salz 31,40 Proc. Kohlenstoff und 1,860 Proc. Wasserstoff enthalten.

Nach dieser Untersuchung, da das Fehlende Sauerstoff ist, enthält das Salz in 100 Theilen:

28,36 Baryterde
14,84 Schwefelsäure
31,40 Kohlenstoff
1,86 Wasserstoff
23,54 Sauerstoff.

Diese Verbindung entspricht so nahe einer Verbindung von 1 Atom Benzoësäure (Benzin 12 C 12 H + Kohlensäure 2 C + 4 O) mit 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Basis, aus welcher Verbindung 1 Atom Wasser sich ausgeschieden, dafs ich es für unnöthig gehalten habe, die Analyse des Salzes

---

meisten entscheidend angesehen habe. Die Ursache, warum kleine Mengen von löslichen Substanzen mit unlöslichen Niederschlägen niederfallen, habe ich in meinem Lehrbuch der Chemie, S. 383, weitläufig aus einander zu setzen mich bemüht; die Thatsache ist schon lange, z. B. aus Berzelius Untersuchung des phosphorsauren Bleioxyds, bekannt.

zu wiederholen; es besteht nach dieser Annahme das Salz in 100 Theilen aus:

28,29	Baryterde	= Ba
29,64	Schwefelsäure	= 2 S
31,34	Kohlenstoff	= 14 C
1,84	Wasserstoff	= 10 H
8,87	Sauerstoff	= 3 O.

Durch sorgsames Ausfällen der Baryterde und der Auflösung des Barytsalzes kann man sich leicht eine reine Auflösung der Säure verschaffen, man kann sie kochen, abdampfen, und bis 150° und darüber erhitzen, ohne dafs sie sich zersetzt. Die heifse Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; feuchter Luft ausgesetzt, zieht sie Wasser an und zerfliefst vollständig. In trockner Luft gibt sie das Wasser wiederum ab, indem sie zu einer festen krystallisirten Masse eintrocknet. Ich schlage vor, diese Säure einstweilen Benzoëschwefelsäure zu nennen, da die complicirte Zusammensetzung nur einen Namen zuläfst, welcher auf die Zusammensetzung hindeutet, ohne sie vollständig anzugeben.

Die Säure kann man in zwei Verhältnissen mit den Basen vereinigen; die neutral reagirende Verbindung mit der Baryterde erhält man, wenn man die beschriebene Verbindung mit kohlensaurer Baryterde sättigt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich; wenn man die concentrirte Auflösung derselben an der Luft verdampfen läfst, erhält man sie in Krystallen, deren Form schwer zu bestimmen ist, und die an der Luft sich nicht verändern.

1,480 Grm. dieses Salzes, welches bei 150° getrocknet war, und stärker erwärmt kein Wasser mehr abgab, gab, mit Schwefelsäure gefällt, 0,985 schwefelsaure Baryterde, worin 0,6465 Baryterde enthalten sind; darnach besteht das Salz in 100 Theilen aus:

56,32 Säure
43,68 Baryterde.

Dieses Salz enthält folglich bei derselben Menge Säure doppelt so viel Basis als das sauer reagirende; es besteht, nach diesem Verhalten berechnet, in 100 Theilen aus:

55,90 Benzoëschwefelsäure
44,10 Baryterde.

Alle Basen, welche ich bisher untersucht, bilden mit dieser Säure zwei Reihen von Salzen; die eine erhält man, wenn man das neutral reagirende, die andere, wenn man das sauer reagirende Barytsalz mit einem löslichen schwefelsauren Salz sättigt. Die Verbindungen der Kalkerde, der Strontianerde und des Bleioxyds habe ich durch directe Verbindung der Basis mit der reinen Säure dargestellt. Die Verbindungen der Säure, welche dem sauer reagirenden Barytsalze entsprechen, mit dem Kali, Natron, dem Eisenoxydul, Kobaltoxyd, dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, der Magnesia und mit anderen Basen mehr erhält man in schönen Krystallen. Das Kalisalz verwittert; das neutral reagirende Kalisalz zerfliefst in feuchter Luft, in trockner erhält man es in schönen Krystallen.

Die Verwandtschaft der Benzoëschwefelsäure zu den Basen ist so grofs, dafs sie salpetersaure Baryterde und das Chlorbaryum zerlegt, indem sich benzoëschwefelsaure Baryterde bildet und Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden werden.

Es steht diese Säure an Stärke der Verwandtschaft und Anzahl von Salzen, welche sie bildet, den wichtigeren vegetabilischen Säuren, zum Beispiel der Weinsteinsäure, nicht nach. Mehr Interesse kann sie noch dadurch gewinnen, dafs man bei den bekannten vegetabilischen Säuren mit der Zeit ähnliche Säuren auffinden wird, in welchen Oxalsäure oder andere einfach zusammengesetzte Säuren mit Säuren verbunden

Digitized by Google

sind, welche der Benzoësäure analog zusammengesetzt sind; welches durch die Eigenschaften dieser Säure um so wahrscheinlicher wird, da man durch die gewöhnlichen Mittel, welche man bisher bei der Trennung von Doppelsäuren als entscheidend ansah, die Benzoësäure und Schwefelsäure nicht von einander trennen kann; so kann man z. B. zu der Auflösung des Barytsalzes Kali in grofsem Ueberschufs hinzusetzen, und selbst nach langem Kochen hat sich keine Schwefelsäure ausgeschieden.

(Poggend. Annal. Bd. XXXII. S. 227.)

Ueber die Aetheroxalsäure.

Da die Existenz der Aetheroxalsäure (Oxalweinsäure) neuerdings zweifelhaft geworden ist, so dürfte folgende Notiz nicht ohne Interesse seyn. Sie ist entlehnt aus Mitscherlich's Lehrbuch, 2te Aufl. S. 644 und 669.

Löst man Oxaläther in wasserfreiem Alkohol auf und setzt so viel von einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol hinzu, als nöthig ist, um die Hälfte der Oxalsäure durch Kali zu sättigen, so fällt aus der Auflösung ein Salz in krystallinischen Schuppen heraus, welches fast ganz unlöslich in wasserfreiem Alkohol ist. Durch Filtriren und Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol erhält man es rein. Es ist in Wasser leicht löslich und aus der wässerigen Auflösung nur schwierig daraus krystallisirt zu erhalten.

Setzt man Kali oder eine andere sauerstoffhaltige Base in Ueberschufs zu Oxaläther oder oxaläthersauren Salzen, so werden ein oxalsaures Salz und Alkohol gebildet.

Das ätheroxalsaure Kali kann bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die Zusammensetzung desselben wurde ermittelt, indem die durch Zersetzung ge-

Digitized

bildete Oxalsäure mit Kalk verbunden und das Kali aus dem beim Glühen des Salzes erhaltenen kohlensauren Kali bestimmt wurde. Daraus ergab sich, dafs das Salz aus Oxaläther und oxalsaurem Kali

$$(C_4 H_{10} O + C_2 O_3) + (C_2 O_3 + KO)$$

ohne Krystallisationswasser bestehe.

Löst man dieses Salz in Alkohol auf, dem man so viel Wasser hinzugesetzt hat, dafs er es reichlich auflöst, so kann man zuerst das beigemengte oxalsaure Kali, welches in dem verdünnten Alkohol, der das ätheroxalsaure auflöst, nicht löslich ist, durch Filtriren, und nachher das Kali mittelst Schwefelsäure als schwefelsaures Kali trennen. Die mit Wasser verdünnte Auflösung der Säure kann man mit kohlensaurem Baryt oder Kalk versetzen, und daraus ätheroxalsaure Salze darstellen, welche, wenn man die Auflösung derselben im Wasserbade abdampfen läfst, aus der syrupsdicken Auflösung herauskrystallisiren. Das Barytsalz kann man durch Schwefelsäure zerlegen und so die Säure rein abscheiden.

Versucht man die Säure an andere Basen, z. B. an Kupferoxyd, zu binden, so zerlegt sie sich, indem oxalsaures Kupferoxyd gebildet wird. Eine ähnliche Zerlegung findet statt, wenn man ätheroxalsaures Kali mit Auflösungen verschiedener Metallsalze, z. B. schwefelsaurem Kupferoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder essigsaurem Bleioxyd versetzt, die Auflösungen erwärmt und eine Zeitlang stehen läfst. Kocht man eine Auflösung von ätheroxalsaurem Kali und salzsaurem Kalk, so bildet sich gleichfalls oxalsaurer Kalk.

Versucht man die Auflösung der Aetheroxalsäure zu concentriren, durch Abdampfen entweder im Wasserbade oder unter der Luftpumpe, so zersetzt sie sich, und es bleibt, wenn alles Wasser verdampft ist, reine Oxalsäure in Krystallen zurück, so dafs man, wenn man sie mit kohlensaurem Kalk versetzt, kein lösliches Salz mehr erhält.

Setzt man zu einer Auflösung von Oxaläther und Alkohol vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen hinzu, bis ein Niederschlag, welcher Oxamid ist, sich zu bilden anfängt, so ist in der Auflösung eine eigenthümliche Verbindung enthalten, von der man einen Theil, wenn man sie stehen läfst, den andern, wenn man sie abdampft, in grofsen und schönen Krystallen erhält. Mit verschiedenen Salzen, z. B. mit essigsaurem Bleioxyd gekocht, womit ätheroxalsaures Kali einen Niederschlag gibt, indem die Aetheroxalsäure sich zerlegt und oxalsaures Blei gebildet wird, gibt sie keinen Niederschlag. Ihre Zusammensetzung findet man, wenn man sie mit Kupferoxyd verbrennt oder mit Ammoniak im Ueberschufs übergiefst, im letzteren Fall aus dem Gewicht des entstandenen Oxamids. Sie ist: $C_8 H_9 O_2 N_2$.

Die letztere Verbindung ist die, welche Dumas *Oxamethan* nennt, und als bestehend aus Oxaläther und Oxamid ansieht (Poggend. Annal. Bd. XXXI. S. 650.) *). Recapitulirt, kommen hier also folgende Verbindungen in Betracht:

Wasser $= H_2 O$

Ammoniak $= H_6 N_2$

Aether $= H_{10} C_4 O$

Oxalsäure $= C_2 O_3 = \alpha$

Oxaläther $= C_2 O_3 + H_{10} C_4 O = = \beta$

Oxaläthersäure $= 2 C_2 O_3 + H_{10} C_4 O = \alpha + \beta$

Oxamid $= H_6 N_2 + C_2 O_3 - H_2 O = \gamma$

Oxamethan $= H_6 N_2 + 2 C_2 O_3 + H_{10} C_4 O - H_2 O = \beta + \gamma$.

(Poggend. Annal. Bd. XXXII. S. 664.)

---

*) Die daselbst, S. 649, angeführte Analyse No. II würde indefs, wie Liebig bemerkt (Annal. der Pharm. Bd. X. S. 294), die Formel geben: $H_6 N_2 + 2 C_2 O_3 + C_2 H_5$.

Ueber Bereitung des Kreosot;

von

Krüger in Rostock.

Der Verf. hat das Kreosot aus schwedischem Nadelholztheer eben so farblos erhalten, als Reichenbach, und nicht die Schwierigkeiten bei der Bereitung gefunden, wie dieser. Er setzt bei der ersten Theerdestillation die ersten Destillate zurück, und wendet nur die letzten Uebergänge zu weiterer Bearbeitung an, wo man dann nur das erste Mal, beim Lösen des Kreosots in Aetzlauge, Spuren von Eupion findet. Nachdem man die Lösung des Kreosots in Aetzlauge gekocht und erkalten lassen hat, setzt man so viel warmes Wasser zu, dafs, wenn das Kali mit Schwefelsäure übersättigt wäre, sich kein krystallinisches Salz ausscheiden kann. Ist das Kreosot auf diese Weise schnell ausgeschieden, so sondert man es mittelst eines Scheidetrichters mit Hülfe der Wärme vom anhängenden Wasser. Destillirt man nun das Kreosot, so geht das Wasser unter einigem Stofsen und Geprassel über, es springt indessen bei vorsichtig dirigirtem Feuer kein Gefäfs. Sieht man die Wasserdämpfe nicht mehr und hört das Prasseln auf, so wechsle man die Vorlage und vermehre das Feuer stark, und das Kreosot wird als ein feiner Strahl übergehen, ohne scheinbar beigemischtes Wasser, wenn jenes zur rechten Zeit geschah. (Buchn. Repert. Bd. XL.)

Eine andere Bereitung des Kreosots von Isidor Calderini, Apotheker in Mailand, ist die, dafs man dem gelinde geschmolzenen Theer unter Umrühren nach und nach so viel gelöschten und gesiebten Kalk zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Masse fest wird, die man nach dem Erkalten pulverisirt. Mit dem Pulver füllt man bis $^2/_3$ eine eiserne Retorte an, und erhitzt so lange, bis die anfangs über-

Digitized by Google

gegangenen weifsen Dämpfe anfangen gelb überzugehen. Die Vorlage wird abgenommen, das Destillat auf ein mit Wasser genäfstes Filter gegossen. Das auf diesem zurückbleibende Oel wäscht man mit kaltem Wasser aus, läfst dies auch ablaufen und gieſst das Oel in ein eisernes Gefäfs, thut 1 ½ Gewichtstheile Pottaschelösung von 1,125 spec. Gewicht hinzu, kocht es einige Augenblicke, worauf man die Flüssigkeit auf ein angefeuchtetes Filter gieſst, auf welchem Eupion zurückbleibt. Das Filtrat wird nach und nach mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer wird. Nach einiger Ruhe wird das oben aufschwimmende Oel — unreines Kreosot — auf ein nasses Filter gebracht, ausgewaschen und aus einer Glasretorte im Sandbade destillirt. Das erste Destillat wird bei Seite gestellt und das Kreosot, welches bei verstärkter Hitze mit rothgelber Farbe übergeht, gesammelt. Sobald die Tropfen gefärbter erscheinen, wird mit der Destillation inne gehalten. Das übergegangene noch unreine Kreosot wird nochmals mit Pottaschenlösung versetzt, gekocht und wie oben behandelt, welche Behandlungsweise so oft wiederholt wird, bis es ganz rein erscheint. (Leuch's polytechn. Zeitung 1834. No. 14. S. 66. aus der Gacc. eclett. 1834. No. 3.)

Kapnomor.

Im vorigen Jahresbericht Bd. VIII. S. 216. dieser Annalen haben wir von den interessanten Producten der trocknen Destillation organischer Körper Nachricht gegeben, welche Herr Dr. Reichenbach entdeckt hat. Diesen haben wir nun noch die Beschreibung eines neu aufgefundenen und von Hrn. Dr. Reichenbach mit obigem Namen bezeichneten Körpers zuzufügen.

Das Kapnomor ist in ziemlich beträchtlicher Menge in allen Arten Theer enthalten. Zu seiner Darstellung destillirt man den Theer und nimmt von dem bruchweise gesammelten Destillat blos den nicht auf Wasser schwimmenden Theil. Man schüttelt mit kohlensaurem Kali, um die Essigsäure abzuscheiden, und behandelt das abgenommene Oel mit Aetzkalilauge von 1,20 spec. Gew. unter starkem Umschütteln und läfst die Mischung sich klären, was mit Erwärmen unterstützt werden mufs, wenn die Flüssigkeit durch darin entstandene Krystalle von Picamar fest werden sollte. Die alkalische Lauge, von welcher alles Ungelöste entfernt worden, behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, zersetzt sie, nachdem man sie etwas an der Luft sieden liefs, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure, macht das braune abgeschiedene Oel alkalisch und destillirt es bis fast zur Trocknifs ab. Das Destillat wird nun noch 3—4mal auf dieselbe Weise behandelt, indem man jedesmal das von der Kalilauge, welche man bei jeder folgenden Behandlung etwas schwächer anwendet (von 1,16, 1,12, 1,08 und 1,05 spec. Gew.), ungelöst gelassene zur Seite legt. In diesen Rückständen ist das Kapnomor und zwar in den letzten am reinsten enthalten. Man schüttelt den letzten oder auch noch den vorletzten dieser Rückstände mit Aetzlauge von 1,20 spec. Gew., um noch eine Portion Kreosot abzuscheiden, nimmt das Oel ab und destillirt es. Das Destillat mischt man mit gleichen Raumtheilen rauchenden Vitriolöls, nimmt das sich etwa abscheidende Oel (unreines Eupion) ab, schüttelt die schwefelsaure Lösung mit der doppelten Menge Wasser, neutralisirt die Mischung mit Ammoniak, nachdem wieder eine kleine Menge Oel entfernt worden, läfst sie klären und destillirt sie, nachdem man etwa ausgeschiedenes Oel wieder entfernte. Die Destillationsproducte sammelt man blos von der Zeit an, da der Rückstand in der Retorte trocken wird. Das erhaltene Oel wird nochmals

Digitized by Google

mit Vitriolöl, Wasser, Ammoniak etc. behandelt und destillirt, zuletzt mit Kalilauge geschüttelt und mit Wasser einigemal destillirt, wobei man blos das zuerst Uebergehende sammelt, und die Arbeit beendigt, wenn das übergehende Oel ein specifisches Gewicht von 0,98 erreicht hat. Man hat es nun noch durch Chlorcalcium vom Wasser zu befreien und noch einmal für sich zu rectificiren. Wenn es rein ist, darf es sich mit einem Ueberschufs von Salzsäure nicht blau färben und mufs rein und angenehm gewürzhaft riechen.

Das Kapnomor ist im reinen Zustande eine farblose klare Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit, angenehmem gewürzhaftem Geruch, anfangs mildem, zuletzt brennendem Geschmack, und starkem Lichtbrechungsvermögen. Es besitzt ein spec. Gewicht von 0,9775 bei 20° Cels. und 0,718^{m} Barometerstand, verhält sich indifferent gegen Lackmus- und Curcumapapier, verdampft vom Papier ohne Hinterlassung eines Fettflecken, siedet bei 185° C. bei 0,718^{m} Barometerstand, verändert sich nicht an der Luft, weder in der Kälte noch in der Hitze, und brennt am Dochte mit starkem Rauch. Es löst sich in kaltem Wasser gar nicht, in heifsem höchst wenig, hingegen in jedem Verhältnifs in Alkohol, Aether, Essigäther, Picamar, Eupion, Steinöl, Schwefelkohlenstoff, Mandelöl, Terpentinöl, Kreosot, aus welchen es zum Theil einen etwaigen Wassergehalt abscheidet. Es verbindet sich zum Theil unter starkem Erhitzen und Bildung von Wasserstoffsäuren mit Brom, Chlor und Iod, löst Phosphor, Schwefel und Selen theils in der Kälte, theils in der Wärme. Schwächere Salpetersäure färbt es dunkelbraun, und von starker Salpetersäure wird es zersetzt unter Bildung von Kohlenstickstoffsäure, Kleesäure und eines neuen krystallinischen Körpers. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. löst unter Erwärmung und ohne Entwickelung von schwefliger Säure mehr

als ihr gleiches Gewicht Kapnomor, ohne Zersetzung desselben. Salzsäure greift es nicht merklich an.

Einige organische Säuren löst es nur in sehr geringer Menge; Bernsteinsäure aber in der Hitze reichlich und läfst sie beim Erkalten vollständig auskrystallisiren. Kohlenstickstoffsäure, Benzoësäure, Margarin- und Oelsäure lösen sich schon in der Kälte darin. Kalium, Natrium, Kali und Natron wirken sehr wenig darauf (es werden blos einige braune Flocken gebildet), Ammoniak, Kalkhydrat und Barythydrat gar nicht. — Das Kapnomor verbindet sich, ähnlich dem Kreosot, mit einigen Salzen, z. B. schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Ammoniak.

Es löst zum Theil schon in der Kälte Kampher, Paraffin, Naphthalin, Myricin, Mastix, Benzoë, Colophonium, macht Cautschuc in der Kälte aufschwellen und bildet beim Erhitzen damit eine vollständige Lösung, welche nach dem Erkalten klar bleibt und beim Erwärmen das Cautschuc unverändert zurückläfst.

Einige Alkaloide und indifferente Pflanzenbasen löst es schon in der Kälte, andere erst in der Wärme.

(Journ. f. pract. Chemie 1. St. S. 1.)

Idrialin.

Durch die Bemühungen des Bergraths Prettner zu Idria gelang es Prof. Schrötter in Grätz das Mineral zu erhalten, aus welchem Dumas die Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff darstellte, die er *Idrialin* nennt. Schon Hacquet hat dieses Mineral unter dem Namen *Branderz* oder Quecksilberbranderz beschrieben. Passend dafür dürfte jetzt der Name *Idrialit* seyn.

Dieses Mineral besteht fast ganz aus Idrialin, welches aber, durch unbekannte Umstände, in einer solchen Verdichtung darin sich befindet, dafs man durch Flüssigkeiten, die sonst das Idrialin reichlich aufnehmen, fast nichts aus dem Mineral ausziehen kann. Erst in höheren Temperaturen nehmen Olivenöl, Terpentinöl (namentlich im Papinischen Digestor), Leinsaamenöl, Kreosot u. s. w. das Idrialin völlig daraus auf, wodurch man eine reiche Ausbeute erhält.

Das Idrialin ist in seinen chemischen Verhältnissen dem Naphthalin sehr ähnlich. Es verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer in dünnen Schichten schön blauen, beim Erwärmen violetten, in dickeren Schichten undurchsichtigen Flüssigkeit, welche eine eigene, der Naphthalin- und Weinschwefelsäure analoge Säure gibt, die *Idrialinschwefelsäure*. Mit Basen gesättigt gibt die Auflösung, neben einem schwefelsauren, immer ein idrialinschwefelsaures Salz, wovon das Kalisalz wegen seiner schönen silberglänzenden semiprismatischen Krystalle besonders merkwürdig ist.

Mit Chlor gibt das Idrialin eine feste Verbindung; mit salpetriger Salpetersäure bildet es eine dunkelblaue Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser in zwei eigenthümliche Stickstoffverbindungen zerfällt.

(Baumgarten's Zeitschrift f. Physik. III. 445.)

FÜNFTER ABSCHNITT.

Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen.

Ueber den Oelgehalt einiger Sämereien im Jahre 1832.

Nach den Hohenheimer Untersuchungen gab ein Simri Würtemberger Maas:

Name des Saamens.	Gewicht des Saamens.		Daraus gewonnenes Oel.				Oelkuchen.	
			Durch kalte Pressung.		Durch nachherige warme Pressung.			
	Pf.	Loth.	Pf.	Loth.	Pf.	Loth.	Pf.	Loth.
Blauer Mohn . . .	30	9	6	3	4	30	18	16
Weifser Mohn . . .	29	12	6	23	4	31	17	0
Sonnenblume, enthülset	28	20	3	15	7	7	17	29
Oelrettig	32	0	2	20	5	8	23	0
Winterraps	32	4	. . .		12	12	18	30
Sommerraps . . .	31	20	. . .		9	24	21	6
Winterrübsen . . .	31	27	. . .		11	18	20	0
Sommerrübsen . . .	32	28	. . .		10	17	21	22
Schnittkohl	30	16	. . .		10	6	20	6
Stock-Raps	28	24	. . .		7	31	20	0
Schwarzer Senf . .	32	22	. . .		7	20	24	25
Weifser Senf . . .	33	8	. . .		7	12	25	20
Hanfsaamen	26	8	. . .		5	18	19	16
Leinsaamen	32	0	. . .		8	6	23	10
Leindotter	32	4	. . .		10	6	20	20

(Allg. Landw. Zeitung. 1833. S. 349. aus dem Würtbg. Corresp. Bl. 1833. Sp. 2.)

Stickstoffgehalt der Saamen.

Gay-Lussac hat als constantes Product der trocknen Destillation sämmtlicher Saamen Ammoniak erhalten; die Flüssigkeit, die hierbei erhalten wird, enthält, wie bei Bohnen, Erbsen etc., freies Ammoniak, oder sie ist sauer oder neutral, und in diesem Fall wird das Ammoniak durch Zusatz von Kalk erkannt, wie z. B. beim Reis.

Der Einfluſs stickstoffhaltiger Materien, des Düngers, auf die Saamenträger der Pflanzen und die Saamenbildung überhaupt ist darnach augenscheinlich.

(Ann. de chim. et de phys. LIII. p. 110.)

Iris foetidissima.

Die Wurzel dieser Pflanze ist von mehreren Aerzten, besonders von Dr. Recamier in mehreren Krankheiten, vorzüglich gegen Hydropsie angewendet worden. Le Canu hat dieselbe untersucht, und darin gefunden:

Ein sehr scharfes ätherisches Oel,
Harz,
bittere Materie,
röthlichgelbe färbende Materie,
zuckerige Materie,
Gummi,
Wachs,
eine freie Säure,
verschiedene Salze,
Faser.

Man sieht bei Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der der Wurzel von Iris florentina, nach Vogel, daſs sie davon abweicht. Der wirksame Theil der Iris foetidissima

Digitized by

scheint vorzüglich dem ätherischen Oele zugeschrieben werden zu müssen; daher solche Zubereitungen, die dieses vorzüglich enthalten, am wirksamsten seyn werden.

(Journ. de Pharmac. XXI. 321.)

Galipea officinalis.

Eine Analyse der Rinde von Galipea officinalis ist von Husband angestellt worden. Er fand darin:

Bitteres Princip,
Gummi,
Harz,
ätherisches Oel,
färbende Materie,
Faser,
Bittererde- und Kalksalze.

Die bittere Materie ist unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, und dem Salicin übrigens in ihrem Verhalten ähnlich.

(Journ. of the Philadelph. Coll. of Pharmacy. Oct. 1833; Journ. de Chim. med. X. 334.)

Dictamnus albus.

Die Wurzelrinde von Dictamnus albus ist von Herberger analysirt worden. Er fand in 200 Gran trockner Wurzelrinde:

	Gran.
Stearin	2,5
Bitterstoff mit einem Kalisalze	4,5
Wachs mit grünem Balsamharz	2,75
Grünes balsamisches Harz	5,25

Digitized by Google

Chlorcalcium mit äpfelsaurem (?) Kalisalz und freier Säure	2,25
Stärkmehl	8,5
Stickstoffhaltige Materie	10,25
Gummigter Farbstoff	3,25
Aepfelsaures (?) Kali	0,75
Extractiven Gerbstoff	2,5
Stärkmehl	5,0
Faser	140,25
Wasser	8,5

Die Asche der Faser lieferte 2,75 Gran phosphorsauren Kalk, ⅓ Gr. schwefelsauren Kalk und Eisenoxyd, und ⅓ Gr. Kieselerde.

Der Bitterstoff der Diptamwurzelrinde ist in Wasser und Alkohol löslich, und wird durch Einfluſs von Luft, Wärme und Wasser bedeutend verändert, so daſs er nach dem Verdunsten seiner Auflösung zur Trockne wenig bitter mehr schmeckt, wodurch die Erfahrung sich erklärt, daſs die frische Diptamwurzelrinde beim Trocknen so viel von ihrem bittern Geschmack einbüſst.

(Buchn. Repert. XLVIII. 1.)

Analyse der Bisamkörner (Sem. Abelmoschi);

von

Hrn. Bonastre.

Die Analyse dieses Saamens, welcher früher als Arzneimittel gebraucht wurde und noch jetzt seines moschusartigen Geruchs wegen von den Parfümeurs zu ziemlich hohen Preisen gekauft wird, scheint besonders in der Absicht angestellt worden zu seyn, um das darin enthaltene riechende Prinzip zu isoliren. Da dasselbe blos in den Saamenschalen befindlich

ist, so suchte Hr. Bonastre diese von dem Kerne zu trennen, was sich aber nicht bewerkstelligen liefs; es wurde daher der ganze Saame im gemahlenen Zustande genommen.

Durch Destillation mit Wasser wurde ein kaum riechendes Destillat erhalten, und der Rückstand in der Retorte gab, mit Iodtinktur geprüft, keine Spur eines Stärkmehlgehalts zu erkennen. Mit siedendem Wasser behandelt, gerann eine besondere weifsliche, halbdurchsichtige, eiweifsartige Materie, welche mit vielem Wasser gewaschen nur wenig sich darin auflöste. Mit Wasser stehen gelassen, ging sie sehr bald in faulige Gährung über, und nachdem diese vorüber war, setzte sich aus der Flüssigkeit eine weifse, pulverförmige, deutlich saure Materie ab. Der Rückstand des Absuds besafs eine klebrige Consistenz, und hinterliefs nach dem Verdampfen eine süfsschmeckende, alle Eigenschaften eines Gummi's besitzende Materie.

Eine andere Quantität frischgemahlener Saamen gab durch 4malige Maceration mit Alkohol von 36° eine sehr aromatische, ganz den moschusartigen Geruch des Saamens besitzende Tinktur. Durch schnelle Destillation derselben wurde ein alkoholisches, stark moschusartig riechendes Destillat erhalten, welches durch Trübwerden beim Vermischen mit Wasser einen Gehalt an ätherischem Oel zu erkennen gab. Der beim Erkalten trüb gewordene Rückstand in der Retorte theilte sich in mehrere Schichten. Die oberste bestand aus einem dicken, bei 15° flüssigen, unangenehm riechenden Oel. Die 2te war ein schwacher Alkohol, welcher Lackmuspapier stark röthete, und die 3te bildete einen etwas klebrigen Satz. Bei langsamerer Destillation erhielt Hr. B. ein schwächer riechendes Destillat und dafür einen moschusartigen und weniger wanzig riechenden Rückstand.

Bei Anwendung der Deplacirungsmethode des Hrn. Ro-

Digitized by Google

biquet wurden dieselben Producte von fetter, harziger und schleimiger Natur erhalten, allein fast ganz geruchlos.

Hr. Bonastre hebt unter den erhaltenen Producten 4 heraus, welche er einer näheren Betrachtung werth hielt: 1) das fixe flüssige Oel, 2) das riechende Product, 3) eine harte krystallisirbare fette Materie, 4) eine pechartige, den Harzen analoge Materie.

Das fixe flüssige Oel besitzt eine gelbgrüne Farbe, ist bei 0° flüssig, setzt aber bei dieser Temperatur eine kleine Menge einer festen, in der Ruhe sternförmig krystallisirenden Materie ab; es löst sich in der Kälte in 3 — 4 Theilen Alkohol, in siedendem Alkohol aber und in Aether in jedem Verhältnifs. Wenn man es einen Monat und länger an der Luft stehen läfst, so gesteht es zu übereinandergeschobenen Blättchen. Mit Alkalien verseift es sich, bildet aber keine so feste Seifen damit, wie das Olivenöl; sie sind im Allgemeinen weich und besitzen eine blättrige Beschaffenheit. Nach der Deplacirungsmethode dargestellt, besitzt es fast keinen Geruch, allein durch Maceration mit Alkohol und Auspressen dargestellt, enthält es den gröfsten Theil des riechenden Stoffs des Saamens.

Der riechende Körper ward aus den Rückständen der verschiedenen alkoholischen Macerationen vermittelst in kurzen Intervallen bewerkstelligter Waschungen mit Alkohol und Verdampfen der Flüssigkeit an freier Luft erhalten. Er besafs eine grünliche Farbe, einen starken, genau dem des Moschus ähnlichen Geruch, und selbst bei 10° unter 0 noch eine halbflüssige Consistenz. Einige Zeit an der Luft stehen gelassen, verlor er viel von seinem Geruch, nicht aber, wenigstens nicht in demselben Grade, wenn er noch mit den andern festen oder harzigen Materien der Bisamkörner verbunden war. Da wahrscheinlich dieser riechende Stoff einem ätherischen Oele angehört, so suchte man ihn durch Destillation des Rückstandes der alkoholischen Auszüge mit Wassnr abzuscheiden

und erhielt in der That eine kleine Quantität einer festen, auf dem milchigen Destillat schwimmenden Materie, welche aber einen weniger angenehmen und weniger moschusartigen Geruch besafs.

Wie bemerkt verliert dieser Körper unter gewissen Umständen und zwar schien er dabei sauer zu werden; wenn man etwas Ammoniak zufügte und ihn mit einer Glocke bedeckt hinstellte, so entwickelte sich der Geruch schon nach 12 Stunden mit neuer Intensität. Man könnte sich demnach vorstellen, dafs der Körper mit dem Ammoniak eine flüchtige Verbindung bilde, ähnlich der des Nelkenöls mit Ammoniak; indessen zweifelt Hr. Bonastre noch an der sauren Beschaffenheit des riechenden Princips, und ist geneigt, sie eher mit der der andern fetten sauren oder harzigen Körper zu vergleichen.

Die feste fette Materie, welche sich aus dem mit siedendem Alkohol gemachten Auszug der Bisamkörner absetzte, nachdem dieselben mit kaltem Alkohol ausgezogen waren, ist weifs, perlmutterartig, besitzt einen angenehmen süfsen Geschmack, einen schwachen Geruch nach Moschus, schmilzt wie Cacaobutter auf der Zunge, löst sich sehr leicht in Schwefeläther, und krystallisirt bei gelindem Verdampfen der Lösung in kleinen strahligen Krystallen neben einer andern durchsichtigen, gleichfalls festen, allein nicht krystallinischen Materie. Sie fängt bei 35° an zu schmelzen, nimmt aber beim Erkalten kein krystallinisches Gefüge an. Ihrem Ansehen, ihrer Darstellung, Krystallisirbarkeit und ihrem Schmelzpunkt nach besitzt diese Materie Aehnlichkeit mit dem Ambrain der Herren Pelletier und Caventou.

Das *Harz* ist nur in geringer Menge in den Bisamkörnern enthalten, und ist vielleicht nur ein Zersetzungsproduct. Es besitzt eine braune, selbst schwärzliche Farbe, einen etwas empyreumatischen Geruch, eine pechartige Consistenz und ein

gröfseres spec. Gewicht als alle andern in den Bisamkörnern enthaltene Materien.

Hr. Bonastre hat die erhaltenen Producte nicht quantitativ bestimmt, allein nach einer ungefähren Schätzung mögen in 250 Thl. Bisamkörnern enthalten seyn:

	Parenchym und Wasser	130
	Schleim oder Gummi	90
	Eiweifsartige Materie	14
Fette, harzige saure oder nicht saure Körper.	Fixes flüssiges Oel, Feste Materie, Riechender Körper, Gefärbtes Harz	16
		250.

(Journ. de Pharmac. Jul. 1834. Ausz.)

Taumellolch, Lolium temulentum.

Die Saamen des *Taumellolchs* sind von Bley analysirt worden. Bestandtheile in 1000 Th. des Saamens:

Aetherisches Oel	Spuren
Phyllochlor	75,0 Gr.
Weichharz	35,0
Bitterer Extractivstoff mit salz- und schwefelsaurem Kali	60,0
Gummi mit salzsaurem Kalk	60,0
Zucker	7,0
Eiweifs	6,5
Extractivstoff mit äpfelsaurem Kalk	15,5
Gummi mit schwefels. und salzsaurem Kali	25,0
Gummi mit äpfelsaurem Kali	30,0
Amylum	299,0
Künstliches Gummi und verhärtetes Eiweifs	29,0

Digitized by Google

Kleber	8,0
Faser	110,0
Feuchtigkeit	200,0
	1000.

Die schädliche Wirkung des Lolchs hat ihren Sitz in den durch Wasser ausziehbaren Bestandtheilen, und ist in dem gegen Reagentien ziemlich indifferenten bittern Extractivstoff zu suchen, dessen weitere Reinigung noch versucht werden müfste.

(Buchn. Repert. XLVIII. 169.)

Apocynum cannabinum.

Die Wurzel dieser Pflanze enthält nach John G. Griscon:

Gerbestoff,
eine Säure, wahrscheinlich Gallussäure,
Gummi,
Harz,
bitteres Princip, Apocyn,
färbendes Princip,
Cautschuc,
Faser.

Zur Darstellung des wirksamen Princips wird die Wurzel mit Wasser erschöpft, das Extract mit Alkohol behandelt, die Tinctur mit etwas Magnesia gekocht, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Man erhält eine rothbraune, brüchige, zerfliefsliche, widrig riechende, sehr bittere Substanz. Innerlich genommen wirkt diese Pflanze emetisch, diuretisch, purgirend und schweifstreibend.

(Americ Journ. of med. Scienc. May 1833; Journ. de Pharm. XX. 101.)

Digitized by Google

Chenopodium foetidum.

Eine chemische Untersuchung dieser, unter dem Namen Herba atriplicis olidae oder Herba Vulvariae bekannten Pflanze ist von H. Ch. Creuzburg angestellt worden. Er fand darin:

Freies Ammoniak, eine Spur,
Eiweifs, mit Schwefel und phosphorsaurem Kalk verbunden,
Schwefel, an das Eiweifs gebunden,
Chlorophyll, mit dem Geruch der Pflanze,
einen flüchtigen eigenthümlichen Stoff im Chlorophyll,
Gummi,
eisengrünenden Gerbestoff,
Amylum, eine Spur,
grünes Weichharz,
gelbes Pigment,
Extractivstoff, löslich in Wasser und Alkohol, nicht fällbar durch Bleizucker und Alaun,
Extractivstoff, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und fällbar durch Bleizucker,
thierische Materie, mit einem phosphorsauren Salz verbunden.

Aufserdem an Salzen: salzsaures Kali und salzsauren Kalk, ziemlich viel salpetersaures Kali, phosphorsauren Kalk, -Ammoniak, -Natron, schwefelsauren Kalk, -Bittererde, weinsaures Kali, oxalsaures Kali und -Kalk, äpfelsauren Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde.

(Kastner's Archiv f. Chem. u. Meteorol. VII. 389.)

Digitalis purpurea.

Die Blätter dieser Pflanze hat Watson J. Walding untersucht und darin gefunden:

Ein besonderes, in Alkohol und Aether lösliches Princip,
Gallussäure,
Schleim,
rothbraune färbende Materie, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol,
Chlorophyll,
zuckerige Materie,
Stärkmehl, Spuren,
flüchtiges Oel,
Gluten,
fette Materie,
extractive Materie,
Faser.

Der wässerige Auszug der geistigen Tinctur wird mit Magnesia gekocht, der Niederschlag getrocknet mit Alkohol behandelt, nach dem Verdunsten der Auflösung bleibt eine braune, halbdurchscheinende, sehr bittere und unangenehm schmeckende Masse zurück, die alkalisch reagirt. Wird dieses Product aufs Neue mit Alkohol digerirt, die Auflösung verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Bleioxyd behandelt, die Auflösung filtrirt, wieder verdunstet, das Zurückgebliebene mit Aether geschüttelt, so erhält man nach dem Verdunsten der Flüssigkeit eine bräunlichgrüne Substanz, die an der Luft weich und zähe bleibt, wenig riecht, aber anhaltend bitter schmeckt und alkalisch reagirt, auch die Säuren sättigt; sie ist indessen, wie ihre Verbindungen, unkrystallisirbar.

(Journ. of the Philad. Colleg. of Pharmac. Jul. 1833; Journ. de Pharmac. Jul. 1833.) *)

*) Vergl. hiemit Lancelot's Abhandlung S. 251 dieses Bandes. D. R.

Digitized by Google

Römische Kamille (Anthemis nobilis).

Die von Herberger und Damur angestellte vergleichende Analyse der Blüthen der gemeinen Kamille *) und der des Mutterkrautes veranlafsten Herrn Wyss aus Zug, die Blüthen der römischen Kamille einer Untersuchung zu unterwerfen. Das Resultat ergab als Bestandtheile:

Fett mit Chlorophyll, Spuren von Tannin und äther. Oel	3,625
Wachs	1,500
Bittern Extractivstoff	4,000
Harz	5,250
Extractivstoff	3,125
Eiweifsstoff	1,500
Schwefels. und weinsteins. Kali, Chlorkalium und äpfels. Kalk	1,875
Gummi	0,750
Acider Extractivstoff	5,500
Durch Salzsäure ausgezogener Extractivstoff mit phosphorsaurem Kalk	7,750
Wasser	3,125
Faser und Verlust	62,000
	100,000.

In Vergleich mit den Analysen der gemeinen Kamille und Mutterkraut-Blüthen ergibt sich für die römische Kamille ein überwiegender Fettgehalt, eine geringere Menge Harz und Gummi, und ein gröfserer Gehalt an Bitterstoff. Als balsamisch ätherisches Heilmittel dürften die gemeine Kamille und die Mutterkrautblüthen den Vorzug verdienen; wo der Bitterstoff wirken soll aber die römische Kamille. Das ätherische Oel der römischen Kamille ist nicht blau, sondern grünlichweifs.

(Buchn. Repert XVLI. 18).

*) Diese Annalen Bd. VIII. S. 231.

Ueber die Rinde von Pinus maritima;

von

Aloys Nardo.

Pinus maritima, Miller, ist eine an den Seeküsten von Südeuropa (in Italien, Frankreich und Dalmatien) einheimische Fichtenart. Hier heifst sie Bor, und die Rinde Karka oder Korka, in Italien Scorza de Pin oder Pin. Man hat die Rinde besonders als Adstringens und als Wurmmittel gebraucht. Je dicker die Rinde ist, für desto kräftiger hält man sie. Die Oberhaut ist etwa zolldick, oft aus mehreren Lagen bestehend, äufserlich längsrissig, rauh, meist roth, mit vielen aschgrauen Flecken, leicht und geruchlos. Der innere Theil der Rinde ist nach Aufsen gelblich roth, von körniger Textur mit kleinen Fäserchen und schimmernden Pünktchen; nach Innen zimmtfarbig, mehr faserig. Die dem Holze anliegende Seite ist röthlicher und ganz glatt. Die Rinde enthält nach der vom Verf. angestellten Untersuchung:

Gerbestoff	52,195
Oxydirten Extractivstoff	10,395
Schleimigen Extractivstoff	3,960
Seifenstoff und Gerbestoff und die Spur eines Kalksalzes	6,885
Harz	1,035
Oxydirten Extractivstoff und Seifenstoff mit Gerbestoff	0,405
Holzfaser	25,140
	100,015.

Der Farbestoff der Rinde besteht nach Nardo in einer Verbindung des Gerbestoffs mit oxydirtem Extractivstoffe. Sehr wirksam zeigen sich aufser dem Gerbestoff die harzigen und extractiven Bestandtheile; man wendet die Rinde daher

auch bei Erschlaffung der Nieren, der Blase, der Harnröhre, besonders bei chronischen Blennorrhöen an.

(Buchner's Repert. XLIV. 2. S. 217—246.)

Sicyos edulis.

Ledannois, französischer Apotheker, lernte während seines Aufenthalts zu Orizara diese Pflanze kennen, die zu der Familie der Cucurbitaceen gehört, und deren Frucht die Mexikaner sehr allgemein als Nahrungsmittel gebrauchen und wie die Kartoffeln zubereiten. Sie nennen die Frucht Chayotti. Sie ist sehr nährend und sehr gesund. Sie enthält in 100 Theilen:

Stärkmehl	7,2
Gummi	2,4
Zucker	2,0
Eiweifs	1,0
Gallertsäure	1,2
Faser	0,8
Kali-, Ammoniak-, Kalk- und Eisensalze	Spuren
Wasser	77,4

Es gibt mehrere Varietäten der Sechia-Früchte, glatte oder dornige, kleine bis zwei Pfund schwere, kugelige und ovale. Die reifen Früchte sondern eine weifse gummigte Materie aus.

Die Wurzel ist cylindrisch, sehr voluminös, sie wird auch als Nahrungsmittel gebraucht und enthält 25 bis 100 Procent Stärkmehl. Vielleicht liefs sich diese Pflanze mit Vortheil nach Europa versetzen und anbauen.

Die Wandflechte (Parmelia parietina Ach.).

Bekanntlich ist diese Flechte schon von Schrader untersucht worden, und auch Mankewitz und Mönnhardt haben Untersuchungen darüber angestellt. Eine neue Analyse derselben hat Herberger unternommen. Hiernach enthält die Wandflechte:

Wachs	1,0
Stearin	0,5
Parmelgelb	3,5
Parmelroth	0,5
Unkrystallisirbaren Zucker, mit Chlornatrium, Chlorcalcium, Kalk-Lichenat (?) und Extractivstoff	2,8
Parmelgliadin	5,2
Chlorophyll	2,5
Weichharz	3,5
Gummi und Stärkmehl	9,0
Extractabsatz mit Spuren von phosphors. Kalk	2,0
Extractabsatz, durch Aetzkali ausgezogen	15,0
Flechtenfaser	46,0
Aetherisches Oel	Spuren
Wasser und Verlust	5,0
	100.

Das *Parmelgelb* ist der von Schrader beschriebene gelbe Farbestoff. Das *Parmelroth*, welches sich bei demselben findet, bildet kleine rothe krystallinische Körnchen oder einen emailleartigen carminrothen Ueberzug; ist löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen, so wie in *heifsem*, aber nicht in kaltem Wasser. In Alkalien löst es sich mit erhöhter Farbe auf. Die wässerige und geistige Auflösung wird durch Bleiessig, Zinnchlorür, bei Kalizusatz auch durch

Digitized by Google

Alaun gefällt. Durch verdünnte Säuren färbt es sich gelb. Das *Parmelgliadin* ist der Stoff, welchen Schrader als Leim, Mankewitz als osmazomartige Substanz betrachtete; besonders wegen seiner Löslichkeit in Weingeist zählt ihn H. zur Gattung des Gliadins. Der *Extractivstoff* ist bitter und in Alkohol und Wasser löslich; er wird durch Bleisalze nicht gefällt.

(Buchn. Repert. XLVII. 179.)

Kreosotgehalt der Braunkohle, und übrige Zusammensetzung derselben;

von

Dr. *L. F. Bley*, Apotheker in Bernburg.

Dr. Bley untersuchte Braunkohle von Preufslitz, Amts Nienburg, des Herzogthums Anhalt-Cöthen, und lieferte bei trockner Destillation 6 Proc. butterartiges Oel, welches bei Prüfung auf Kresot nach Reichenbach's Methode nur 30,0 Gran ziemlich reines Kreosot gaben (auf 1000 Braunkohle 0,2472); aufserdem erhielt er ein hellgoldgelbes ätherisches Oel, auf 1000 Braunkohle 1,3184 betragend, dem Steinöle ähnlich. Die Untersuchung von 1000 Braunkohle lieferte folgendes Resultas:

Wasser zog aus 8,00: braunes bitteres Extract mit Kochsalz, schwefels. und salzs. Kalk.

Aether zog aus 45: weifsgelbes, eigenthümliches, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen lösliches *Wachs*.

Alkohol zog aus 50: grünlichbraunes fettes Oel von butterartiger Consistenz, empyreutischem Geruch, ähnlichem etwas brennendem Geschmack, in Aether, ätherischen

und fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff löslich, in Aetzkalilauge unlöslich.

Die trockne Destillation gab:

a) 188,00 Th. einer wässerigen, gelblich-röthlichen Flüssigkeit, alkalisch reagirend, von gemischtem Geruch, bestehend aus salzsaurem, schwefelsaurem und essigsaurem Ammoniak, schwefels. Kalk, eigenthümlichem äther. Oel, rothbraunem Harz und braunem Extract.

b) Dickes, butterartiges, kreosothaltiges Oel von grünbrauner Farbe, hin und wieder mit Schwefel gemengt, von durchdringendem, anhaltendem unangenehmen Geruch, wie nach einem Gemenge aus Bernsteinöl, Knochenöl und Steinöl, von scharfem brenzlichen Geschmack, in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff zum Theil löslich, an Schwefeläther bei Digestion damit 60 Th. feineres, grünlichgelbes, ammoniakhaltendes, in ätherischen fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff lösliches Oel, und bei nachheriger Behandlung mit Alkohol an diesen ein 2tes weniger feines Oel abtretend, mit Rücklassung einer Kohle, die beim Einäschern Kieselerde, Talkerde, Kalkerde und Eisengehalt zeigte.

c) an Gasarten 5,520 duod. Cubikzoll kohlensaures Gas, 1,00 Kohlenwasserstoffgas, 0,100 ölbildendes Gas und 76,96 Schwefelwasserstoffgas (= 22,916 Schwefel).

Die in der Retorte rückständige Kohle lieferte 470,0 Th. Asche, bestehend aus:

5,0 phosphors. Natron mit salzs. und schwefels. Kalk,
35,5 kohlens. Kalk,
77,5 Talkerde,
28,0 Eisenoxyd,
324,0 Kieselerde.

(Schweigg. Journ LXIX. S. 129—135.) *)

*) Vergl. hiemit die frühere Nachricht des Verfassers in Bd. 9 S. 294 dieser Annalen. D. R.

Steinkohlen.

Destillation derselben mit Wasser.

Durch Destillation der Steinkohlen mit Wasser (Steinkohlen von der greet coal formation) erhielt Herr Dr. Reichenbach ein ätherisches Oel, welches er für identisch mit dem persischen Steinöl erkannte. Der Verfasser zieht hieraus den Schluſs: das Steinöl sey das Terpentinöl der vorweltlichen Pinienarten, und kein Product der Verkohlung der Steinkohlen in der Erde.

(Schweigg. Journ. LXIX. S. 19.)

SECHSTER ABSCHNITT.

Untersuchung thierischer Producte.

Einfluss der Nahrung auf Respiration.

Von Lassaigne und Yvart sind eine Reihe von Versuchen angestellt worden, um zu untersuchen, welchen Einfluſs die Nahrung auf die chemischen Erscheinungen der Respiration auszuüben vermöge, je nachdem die Thiere mit Stickstoff-haltigen Nahrungsmitteln ernährt werden, oder mit solchen, welche davon ganz frei sind. Sie ziehen aus ihren Versuchen folgende Resultate:

1) Thiere, welche beiden Arten von Ernährung unterworfen werden, athmen eine kleine Quantität Azot mehr aus, 0,007 bis 0,008, als in der Luft vorhanden ist.

2) Das Verhältniſs der durch die Luft hervorgebrachten Kohlensäure ist bei Hausmäusen und Feldmäusen dasselbe, sie mögen mit Stickstoff-haltigen, oder Stickstoff-

freien Nahrungsmitteln ernährt werden; es ist aber gröfser beim Meerschweinchen, wenn es mit Stickstoff-haltigen Substanzen, als wenn dasselbe Thier mit Zucker und Stärkmehl ernährt wird. Diese Quantitäten waren unter sich wie 100 : 54.

3) Ein Theil Sauerstoff wurde während der Respiration unserer Thiere absorbirt, und diese Menge war gröfser beim Meerschweinchen, wenn es mit Stickstoff-haltigen Substanzen ernährt wurde, als wenn es dem entgegengesetzten Regimen unterworfen war. Das Verhältnifs war wie 100 : 80.

4) Endlich bemerkten wir, dafs das Meerschweinchen bei der Ernährung azotisirter Substanzen augenscheinlich in einen leidenden Zustand versetzt wurde, und die Temperatur seiner Haut sich erniedrigte, und zwar um 5 bis 6° unter der seines gewöhnlichen Zustandes.

(Annales de Chim. et de Phys. LIII. 422.)

Versuche über das Blut.

In Verbindung mit *E. Mitscherlich* angestellt von *L. Gmelin* und *F. Tiedemann*.

Kohlensäure im Blut.

Die einander widersprechenden Versuche von A. Vogel, Scudamore, Brande, Darwin und J. Davy liefsen es noch unentschieden, ob das Blut Kohlensäure enthält oder nicht. Um über diesen Gegenstand Gewifsheit zu erhalten, brachten die Verf. Blut von einem Hunde unter mit Quecksilber abgesperrte Glascylinder, mit der Vorsicht, dafs durchaus keine atmosphärische Luft damit in Berührung kommen konnte. Die Cylinder wurden unter den Recipienten einer Luft-

pumpe gebracht und sogleich die Luft ausgepumpt, worauf sich sowohl über dem arteriellen, als dem venösen Blute, welche man besonders aufgefangen hatte, Blasen bildeten. Waren dieselben blos Wasserdampf, so mufsten sie nach Wiederherstellung des Luftdrucks sogleich wieder verschwinden; rührten sie aber von Kohlensäure oder einem andern permanenten Gas her, so mufsten sie bleiben, oder wenigstens erst nach einiger Zeit wieder von dem Blut aufgesogen werden. Die Blasen verschwanden jedoch sogleich wieder vollständig, als man die Luft wieder einliefs.

Zu frisch gesammelten Portionen Blut, die man gleichfalls wie oben direct aus der Arterie und Vene (das Detail dieser Operationen übergehen wir hier) unter die Cylinder gebracht, setzte man vor dem Auspumpen der Luft frisch ausgekochten starken Essig. Es zeigten sich jetzt Blasen, welche nach dem Wiedereinlassen der Luft nicht mehr völlig verschwanden und zwar aus dem venösen Blut mehr, als bei dem arteriellen. Eine Wiederholung dieser Versuche gab die nämlichen Resultate. Um mit Bestimmtheit auszumitteln, dafs diese Luftblasen wirklich Kohlensäure seyen, sammelte man Blut in Glaskolben, setzte Essig zu, verband die Kolben vermittelst Gasleitungsröhren mit Barytwasser enthaltenden Flaschen und erhitzte die Kolben im Wasserbad. Von 48 Gr. venösen Bluts wurden 0,264 Gr. und von 152 Gr. arteriellen Bluts 0,566 Gr. kohlensauren Baryts erhalten. 10000 Theile des venösen Blutes enthalten demnach mindestens 12,3, und 10000 Theile arteriellen Bluts mindestens 8,3 gebundener Kohlensäure, und zwar verhielt sich die Kohlensäure des venösen Bluts zu der des arteriellen wie 3 zu 2. Es ist demnach wohl entschieden, dafs das Blut keine freie, wohl aber gebundene Kohlensäure enthält, und demnach dürfte die schwache alkalische Reaction des Bluts nicht einem Gehalt an ätzendem, sondern kohlensaurem Alkali zuzuschreiben seyn.

Nach J. Davy soll das Blutwasser mehr Kohlensäure verschlucken, als reines Wasser. Diese Angaben fanden die Verf. bestätigt; 100 Maafs arterielles Blut hatte bei 10° Cels. nach Verlauf von 10 Wochen 136 Maafs Kohlensäuregas absorbirt.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich mit den von Lavoisier, H. Davy und Lagrange aufgestellten Theorien über den Athmungsprocefs nicht vereinigen; die Verfasser geben deswegen Bruchstücke einer Theorie, welche sich mit den bis jetzt bekannten Thatsachen am besten vereinigen läfst. Wir geben die von den Herren Verfassern aufgestellten Sätze mit den vorausgeschickten Betrachtungen hier wörtlich wieder:

»»Geht man von der Ansicht aus, dafs die meisten oder alle Bestandtheile der thierischen Secrete nicht erst durch die Secretionsorgane erzeugt werden, sondern schon gebildet im Blute vorhanden sind, so müssen sie in diese entweder von der Nahrung her gelangen, oder durch Umwandlungen, welche dieselbe im Körper erleidet, erzeugt worden seyn. Diese Umwandlungen mögen zum Theil bei der Verdauung selbst und vielleicht noch bei andern Gelegenheiten vor sich gehen: die wichtigsten finden jedoch höchst wahrscheinlich in den Lungen statt, bei der Berührung der Luft mit dem Blut. Die meisten organischen Flüssigkeiten, der Luft dargeboten, erzeugen unter Sauerstoffabsorbtion Essig- oder Milchsäure; diese Säurebildung wird durch höhere Temperatur sehr begünstigt, wofür die Essigbereitung und das Sauerwerden der Milch bekannte Belege abgeben. Wir finden im Blut und den meisten thierischen Secreten Essig- oder Milchsäure, theils frei, theils an Alkali gebunden. Da nun diese Säure in viel kleinerer Menge in der Nahrung vorhanden ist, als sie durch Schweifs und Urin beständig ausgeleert wird, so mufs sie sich im thierischen Körper selbst erzeugen, und wo eher, als in den Lungen, in welchen die Bedingungen zur Essig-

bildung, nämlich reichliche Berührung mit der Luft und höhere Temperatur, so vollständig erfüllt sind?

»»Unsere oben erzählten Versuche hatten uns belehrt, dafs das arterielle und venöse Blut zwar keine freie, aber wohl an Alkali gebundene Kohlensäure enthalten. Wäre die oben ausgesprochene Vermuthung, dafs sich beim Athmen Essigsäure erzeuge, gegründet, so müfste das venöse Blut mehr kohlensaures Alkali enthalten als das arterielle, denn durch die erzeugte Essigsäure müfste ein Theil des kohlensauren Alkali's unter Austreiben der Kohlensäure in essigsaures Alkali verwandelt werden. Der oben erzählte Versuch schien ein dieser Ansicht günstiges Resultat gegeben zu haben und wurde durch den darauf folgenden, nach welchem sich die Menge der Kohlensäure im venösen Blut zu der im arteriellen Blut wie 3 zu 2 verhält, bekräftigt, indem durch die beim Athmen erzeugte Essigsäure $\frac{1}{3}$ des im venösen Blut enthaltenen kohlensauren Alkali's zersetzt worden zu seyn scheint. Jedoch erst eine gröfsere Anzahl unter verschiedenen Umständen angestellter Versuche kann sie zur Gewifsheit erheben: Die verschiedene Menge des angewandten venösen und arteriellen Bluts könnte, da Kolben von gleichem Gehalt angewandt waren, einigen Einfluſs auf das Resultat gehabt haben.

»»Fassen wir endlich diese Betrachtungen über das Athmen in folgende Sätze zusammen:

»»1) Die in die Lungenzellen eingeathmete Luft dringt in die feuchten Gefäfswände ein und kömmt so mit dem Blut in unmittelbare Berührung.

»»2) Da das Stickgas von dem Blut nicht bedeutend absorbirt wird, so reicht eine geringe Menge desselben hin, die Feuchtigkeit der Gefäfswände zu imprägniren, und der bei weitem gröfsere Theil bleibt in den Zellen zurück; da hingegen das Sauerstoffgas reichlich vom Blut aufgenommen wird, so strömt es aus den Lungenzellen in dem Verhältnifs in die

Gefäfshäute nach, als es diesen durch das Blut entzogen wird, und das in den Lungenzellen bleibende Gasgemenge mufs daher reicher an Stickgas und ärmer an Sauerstoffgas werden, als die Luft.

»»3) Der vom Blut aufgenommene Sauerstoff tritt zum Theil direct an den Kohlenstoff und Wasserstoff desselben und erzeugt Kohlensäure und Wasser, welche ausgehaucht werden; zum Theil vereinigt er sich unmittelbar mit den im Blute enthaltenen organischen Verbindungen. Durch beide Weisen wird das Mischungsverhältnifs der im Blut enthaltenen organischen Verbindungen geändert, womit eine Umwandlung derselben in niedrigere verbunden ist. Zu den niedrigeren Verbindungen, die sich hier bilden, gehört vorzüglich Essig- oder Milchsäure, welche einen Theil des im Blute enthaltenen kohlensauren Natrons zersetzt und dessen Kohlensäure in die Lungenzellen austreibt.

»»4) Das in den Lungen gebildete essigsaure Natron verliert durch verschiedene Secretionsapparate, besonders durch Nieren und Haut, seine Essigsäure, nimmt wieder Kohlensäure auf, die beim Durchgang der Blutmasse durch den Körper durch weitere Zersetzungen seiner organischen Bestandtheile entsteht, und gelangt wieder als kohlensaures Natron in die Lungen.

»»Nach dieser Theorie ist es leicht erklärlich, warum das venöse Blut beim aufgehobenen Luftdruck keine Kohlensäure verliert, da man in demselben die Existenz freier Kohlensäure nicht anzunehmen genöthigt ist. Dafs aber auch das arterielle Blut dieses Verhalten zeigt, scheint schwieriger zu erklären; denn da nach dieser Theorie durch die eingeathmete Luft theils unmittelbar Kohlensäure erzeugt, theils auch die des kohlensauren Alkali's durch die erzeugte Essigsäure freigemacht werden soll, so läfst sich bei dem, was über die Absorbtion der Gase durch wässerige Flüssigkeiten bekannt

Digitized by Google

ist, nicht denken, dafs alle diese Kohlensäure in die Lungenzellen ausgehaucht werde, sondern ein Theil derselben wird vom Blut zurückgehalten in einem Verhältnifs, welches durch die Absorbirbarkeit der Kohlensäure vom Blute, durch die gegebene Temperatur und durch das Verhältnifs, nach welchem das Gasgemenge in den Lungenzellen zusammengesetzt ist, bestimmt wird. Uebrigens ist wohl zu beachten, dafs von dem durch die Lungen strömenden Blute wegen der Schnelligkeit der Circulation immer nur ein kleiner Theil Gelegenheit hat, mit der Luft in Wechselwirkung zu kommen; also nur dieser Theil wird mit etwas freier Kohlensäure beladen, und wenn er sich dann mit dem unverändert gebliebenen Blute mischt, welches einfach kohlensaures Alkali enthält, so wird die freie Kohlensäure von diesem gebunden, so dafs es sich zum Theil in doppelt kohlensaures Alkali verwandelt, aus dem sich dann die Kohlensäure unter der Luftpumpe nicht weiter entwickeln kann.

»»Die weitere Ausführung dieser Theorie und die Hinwegräumung mancher Schwierigkeiten, welche sich auch bei ihr noch darbieten, bleibt weiteren Forschungen vorbehalten.««

Harnstoff im Blut nach der Exstirpation der Nieren.

An einem munteren Spitzhunde wurde die Exstirpation der rechten und nachdem die Wunde geheilt und der frühere Gesundheitszustand des Thiers zurückgekehrt war, auch die der linken Niere gemacht. Das Thier starb zwei Tage nach der letzten Operation, und jetzt wurde eine während der Krankheit ausgebrochene Flüssigkeit, das nach dem Tode aus den gröfseren Gefäfsen gesammelte, etwa 2 Unzen betragende Blut, die Galle, der Inhalt des Dünndarms und der von dem Thier ausgeleerte Koth, jedes für sich einer Untersuchung auf Harnstoff unterworfen.

Diese Materien wurden auf dem Wasserbad zur Trocknifs gebracht, mit heifsem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Bleiessig gefällt und die wieder filtrirten Flüssigkeiten von dem Ausgebrochenen, dem Blute und der Galle mit kohlensaurem Ammoniak, die von den übrigen Materien herrührenden aber durch Hydrothionsäure von dem Bleigehalt befreit. Man dampfte die Flüssigkeiten wieder ein, zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, löste den nach dem Verdampfen der geistigen Lösung bleibenden Rückstand in wenig Wasser und versetzte die wässerige Lösung in mit Eis umgebenen Glasröhren mit tropfenweise zugefügter starker Salpetersäure.

Die vom Blut erhaltene Flüssigkeit gab einen starken gelbweifsen krystallinischen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden dem Volumen nach die Hälfte der Mischung betrug, und durch Zerlegung mit kohlensaurem Baryt, Ausziehen mit absolutem Weingeist und freiwilliges Verdampfenlassen lange farblose Nadeln von Harnstoff gab, welcher sich durch seine Löslichkeit in Wasser und Weingeist, seine Verflüchtigung in der Hitze und Fällbarkeit mittelst Salpetersäure, Kleesäure und Weinsäure hinlänglich charakterisirte.

Von der ausgebrochenen Flüssigkeit wurde nach der obigen Behandlung gleichfalls mit Salpetersäure ein dem salpetersauren Harnstoff ähnlicher Niederschlag erhalten, allein in zu geringer Menge, als dafs weitere Versuche damit hätten vorgenommen werden können. Von den übrigen Materien wurden gar keine, oder nur flockige Niederschläge erhalten.

Durch diese Versuche ist die Gegenwart des Harnstoffs in dem untersuchten Blute in Uebereinstimmung mit den Angaben von Prevost, Dumas, Vauquelin und Ségalas bestimmt erwiesen und im Ausgebrochenen wahrscheinlich. Dies ist der Hypothese, dafs die Secretionsapparate nicht sowohl neue organische Verbindungen aus den Bestandtheilen

Digitized by Google

des Bluts erzeugen, als vielmehr die bereits vorhandenen in verschiedenen Verhältnissen ausleeren, sehr günstig, obgleich man auch sagen könnte, die übrigen Secretionsorgane vicarirten für die entfernten Nieren und erzeugten gleich ihnen Harnstoff aus dem Blut, von welchem ein Theil durch Resorbtion wieder in das Blut gelange. Erst dann, wenn es gelingt den Harnstoff und die meisten übrigen für Secretionsproducte gehaltenen Stoffe in dem gesunden Blute fertig gebildet nachzuweisen, läfst sich die oben erwähnte Hypothese als sicher ansehen; doch dürfte das Nichtauffinden einiger dieser Stoffe noch keinen Gegenbeweis abgeben, da vielleicht manche derselben durch den Secretionsapparat so schnell und vollständig ausgeschieden werden, dafs man den geringen, in der Blutmasse gebliebenen Theil nur höchst schwer entdecken kann.

Um auszumitteln, wieviel von einigen dieser Stoffe sich in einer gegebenen Menge Blut noch bestimmt nachweisen lassen, mischten die Hrn. Verf. 50 Grm. Kuhblut mit 0,2 Grm. Harnstoff, und andere 50 Grm. Bluts mit 0,5 Grm. Milchzucker. Es gelang in der That, nach dem oben angegebenen Verfahren noch diese $^2/_{500}$ Harnstoff im Blute aufzufinden, und auch der Milchzucker konnte aus dem Blute wieder geschieden werden, indem man die getrocknete Masse mit Wasser auszog, das Filtrat mit Bleiessig fällte, das überschüssige Blei durch Hydrothionsäure schied und das zur Trocknifs verdampfte Filtrat mit absolutem Alkohol behandelte, welcher den Milchzucker in Gestalt eines weifsen körnigen Pulvers nebst etwas essigsauren Salzen zurückliefs.

Nach diesen vorläufigen Versuchen suchten die Hrn. Verf. in 10 Pfund frischen Kuhblutes den Harnstoff und Milchzucker nach denselben Methoden nachzuweisen, jedoch ohne günstigen Erfolg. Demnach enthält das Kuhblut keinen der beiden Stoffe, oder nur in so geringer Menge, dafs sie bei

dem angewendeten Verfahren von der grofsen Masse der übrigen Stoffe eingehüllt blieben.

(Poggend. Annal. Bd. XXXI. S. 289.)

Delphinblut.

Le Mahout, Apotheker zu Sct. Brieux, theilt folgende Beobachtung über das Blut der Delphine mit. Unter dem Mikroskop zeigt es einen merkwürdigen Anblick, welchen wahrscheinlich das Blut keiner andern Thiergattung darbietet. Es ist mit sehr grofsen Luftblasen durchsetzt, und mit vielen blaulichten Kügelchen, die alle denselben Durchmesser haben, und die aus Oel zu bestehen scheinen, das in dem Blute suspendirt ist. Besondere Aufmerksamkeit verdient die erste Thatsache, weil sie zu glauben geneigt macht, dafs die Hämatose nicht blos in den Lungen allein, sondern auch in allen Organen zugleich bewirkt werde.

(Journ. de pharmac. XX. 242.)

Blut der Lamprete.

Im Blute der Lamprete bemerkte Valenciennes freies Fibrin. Er öffnete bei mehreren frischen Lampreten den grofsen Sinus venosus und sammelte das hervordringende Blut auf Leinwand. Eine ziemliche Quantität kleiner fadenartiger weifser Körper blieb darauf zurück, meistens im Blute schwimmend. Nach einer Untersuchung von Dumas gaben sich diese Filamente als Fibrin zu erkennen.

Es ist dieses das erstemal, dafs sich solche Fäden von Fibrin im Blute schwimmend bei Wirbelthieren gefunden haben. Dieselbe Erscheinung hatte Homberg bei einigen Mollusken, namentlich bei Aplysien gefunden.

(v. Froriep's Notizen XL. 250.)

Harn.

Eine dem Moschus ähnliche Substanz, zuweilen im Harn vorkommend.

Hierüber hat Chevallier einige Beobachtungen mitgetheilt. Der Harn eines an arthritischen Schmerzen leidenden Mannes und einer an Pneumonie leidenden Dame, die beide keinen Gebrauch von Moschus gemacht hatten, zeigte einen sehr ausgezeichneten Geruch nach Moschus. Der Harn, einer Destillation unterworfen, gab eine aromatische Flüssigkeit, die den Geruch des Harns und Moschus besafs; nach einigen Tagen verschwand der Harngeruch, aber der Moschusgeruch blieb mehrere Monate.

Drouet, Eleve der Pharmacie, zu Bourbonne, beobachtete, dafs sein Harn, besonders nach anstrengenden Arbeiten, einen Moschusgeruch besafs.

Auch bei einem aus Harnsäure bestehenden Harnstein bemerkte Chevallier einen Moschusgeruch.

(Journ. de Chim. med. X. 151.)

Harn bei Scharlachepidemie.

Einen süfslichen Honiggeruch des Harns als Vorläufer der Wassersucht nach dem Scharlach hat Dr. Köhlbrandt während einer Scharlachepidemie in sehr vielen Fällen als ein sicheres prognostisches Zeichen erkannt, wenn derselbe während der Despumationsperiode gelassen wurde. Dieser Urin hielt so lange an, als die Wassersucht dauerte, und konnte mehrere Tage stehen, ehe er in Fäulnifs überging. Die Kinder hatten dabei einen um das Vierfache stärkern Appetit, obgleich der Urin nur sparsam abging. Die Flüssigkeit schien mehr gesättigt als normaler Urin, und zeigte keinen Bodensatz.

(v. Froriep's Notizen XXXVIII. 128.)

Veränderung des Gehalts an phosphorsaurem Kalk im Eie durch Bebrütung desselben;

von

Lassaigne.

Der Verf. fand, dafs ein jung ausgebrütetes Hühnchen reicher an phosphorsaurem Kalk, durch Einäscherung bestimmt, sey, als Eiweifs und Dotter zusammen vor dem Brüten, obgleich die Schale beim Brüten gar keine Veränderung erleidet. Bei einem Versuche mit 2 gleich grofsen Eiern lieferte das Eiweifs und Dotter des einen verbrannt 0,165 Grammen Asche, wovon 0,140 in Wasser auflöslich waren, 0,025 aber basisch phosphorsaurer Kalk; das aus dem 2ten Ei gebrütete, hierauf erstickte und verbrannte Hühnchen lieferte 0,385 Grm. Asche, bestehend aus 0,130 in Wasser auflöslichen Salzen, und aus 0,255 basisch phosphorsaurem Kalk mit Spuren von kohlensaurem Kalk, wonach also der Gehalt an phosphorsaurem Kalk im Hühnchen über 10 Mal gröfser war als im ungebrüteten Ei.

(Journ. de Chim. med. 1834. Avril. p. 193—198.)

Markschwammsubstanz.

Am rechten Auge eines wenige Monate alten Kindes hatte sich ein Markschwamm gebildet; das Kind wurde durch hektische Fieber und klonische Krämpfe aufgerieben. Dr. Mühry in Göttingen hat die Krankengeschichte beschrieben, und Wiggers eine Untersuchung der Markschwammsubstanz angestellt. Er fand darin:

Faserstoff, die Grundlage des Markschwamms bildend,
thierischen Eiweifsstoff (im coagulirten Zustande),
phosphorhaltiges Fett,

Digitized by Google

thierische Gallerte und Osmazom,
phosphorsauren und kohlensauren Kalk,
kohlensaure Magnesia,
salzsaures und schwefelsaures Natron.

Purpurfarbe von Murex brandaris und M. trunculus.

Ueber das färbende Princip dieser beiden Schnecken hat Bizio Versuche angestellt. Es ist die Secretion eines eigenthümlichen Organs. Im natürlichen Zustande ist es farblos, zähe; an der Luft wird es nach und nach gelb, grün, blau, endlich purpurfarben. Das ungefärbte Princip hat keinen andern Geruch als den des Thieres selbst; wenn es aber anfängt sich zu färben, so nimmt es einen Geruch nach Kohlenwasserstoffgas an. Die Färbung scheint nach Bizio durch Sauerstoff-Absorbtion bewirkt zu werden.

In Masse ist die Purpursubstanz fast vom Ansehen getrockneten Blutes, gepulvert ist sie lebhaft roth, riecht dann, besonders frisch, der Asafoetida ähnlich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die Auflösungen von kaustischem Ammoniak, -Kali und -Natron wirken in der Kälte nicht darauf; durch Erhitzen damit färben sie sich gelblich und setzen eine schmutzig-grüne Materie ab, während ein Theil des Purpurs ungeändert bleibt. Die kaustischen Alkalien scheinen daher eine gelbe Materie und eine schleimige Substanz wegzunehmen, ohne auf den Purpur selbst zu wirken.

Verdünnte Säuren haben keine Wirkung darauf; nur durch Salpetersäure wird die Purpurfarbe zu Scharlach. Con-

Digitized by Google

centrirte Schwefelsäure färbt sich damit gelb, und der Purpur senkt sich mit allen seinem Glanz dann zu Boden; wird die Säure mit Ammoniak gesättigt, so fällt eine schleimige Substanz nieder, und das Alkali behält eine gelbe Substanz gelöst. Concentrirte Salzsäure bewirkt keine Veränderung. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Purpurmaterie entfärbt, goldgelb, und nach zwei Tagen schlägt Zusatz von Wasser eine flockige goldgelbe Substanz daraus nieder. Schweflichte Säure hat keine Wirkung darauf, durch Chlor wird sie entfärbt.

Zwischen dem Purpur der beiden Murex-Arten findet ein Unterschied Statt. Der von Murex brandaris ist reiner Purpur, der von M. trunculus neigt sich ins Azurfarbne, wie der Amethystpurpur nach Plinius es seyn müfste.

(Journ. de Chim. med. X. 102.)

Kupfer in den Purpurschnecken.

Bizio fand bei seinen Versuchen über den Purpur der Murex-Arten, dafs darin Kupfer enthalten sey. Er schreibt diesem Metall die schädlichen Eigenschaften zu, die sie als Nahrungsmittel zeigen, so wie die, welche man auch von andern Schalthieren beobachtet hat.

(Journ. de Chim. med. X. 102.)

Meerschwamm.

Apotheker Dr. Sommer in Aachen hat eine Reihe Versuche über den Iodgehalt der Meerschwämme angestellt, aus welchen sich ergibt:

Dafs in den ungebrannten Schwämmen sich Iod, wahrscheinlich als hydriodsaures Salz vorfindet, und durch

Digitized by Google

Kochen mit Wasser von demselben aufgenommen wird; dafs ein Theil Iod fest gebunden darin vorkömmt, und erst mit der Zersetzung der Substanz des Meerschwamms sich abscheiden läfst; dafs man dann noch, um einen gegen den Kropf wirksameren, an Iod am reichhaltigsten Schwamm zu erhalten, denselben am besten in einer gewöhnlichen Rösttrommel, wie beim Kaffeebrennen gebräuchlich, bis zur schwarzbraunen Farbe röstet, dann fein pulvert und in gut verschlossenen Gefäfsen zum Gebrauche aufbewahrt.

(Kastner's Arch. f. Chem. u. Meteorol. VIII. 82.)

Chemische Untersuchung der Schwammsteine.

Nach der Analyse des Dr. Bley in Bernburg enthalten 1000 Gran Schwammsteine:

Vegetabilisches gelbes Extract mit Kochsalz und schwefelsaurem Kalk	35,50
Chlorophyll	3,50
Kohlensauren Kalk	484,00
Kohlensaure Talkerde	393,69
Eisenoxyd	27,50
Feuchtigkeit	45,00.

(Trommsdorffs N. J. XXVI. St. 2. S. 287—291.)

SIEBENTER ABSCHNITT.
Miscellen.

Eisenoxyd, als Gegengift gegen arsenige Säure;

von

Dr. *Bunsen*.

Eine Auflösung von arseniger Säure wird durch reines, frisch gefälltes und im Wasser suspendirtes Eisenoxydhydrat vollständig gefällt. Eben so verändert Eisenoxyd mit etwas Ammoniak versetzt und mit sehr fein zerriebener arseniger Säure digerirt, letztere alsbald in völlig unauflösliches basisch arsenigsaures Eisenoxyd. Der Verf. stellte eine Menge von Versuchen bei Thieren an, welche ihn überzeugten, dafs das Eisenoxyd das beste Gegengift gegen feste wie aufgelöste arsenige Säure sey. 2—4 Drachmen Eisenoxyd, mit 16 Tropfen Ammoniak versetzt, reicht hin 8 — 10 Gran arsenige Säure vollkommen abzuscheiden und unlöslich zu machen.

(Poggend. Annal. Bd. XXXII. S. 124—125.)

Chromroth.

Als das beste Verhältnifs zur Darstellung desselben durch Schmelzen von Chromgelb mit Salpeter gibt Dr. Fufs 1 Thl. des ersteren auf 4 Thl. des letzteren an. Für die tiefste Nüance Roth 5—6 Thl. des letzteren. Aus 1 Pfund Chromgelb erhält man circa 28 Loth Chromroth. Zur Siegellackfabrikation fand er dasselbe untauglich.

(Erdmann's Journ. Bd. 18. S. 228.)

Bereitung des Crotonöls nach Hänle.

Die Grana Tiglii werden mit einem hölzernen Cylinder zerdrückt, die Schalen entfernt, die Körner zerstofsen, gelinde über dem Feuer erwärmt, und zwischen warmen Platten ausgepreſst. Der Rückstand wird wieder zerstofsen, unter Zusatz von einer kleinen Quantität warmen Wassers und beständigen Umrührens, wiederum aber etwas stärker erwärmt, und darauf wieder ausgepreſst. Auf diese Weise erhält man aus 2 Pfund, wenn alle Körner gesund sind, 8 Unzen Oel, welches man durch Absetzen und Filtriren reinigt. Man mufs

sich indessen hüten, dafs man beim Ausschälen kein Brennen in der Nase oder ein geschwollenes Gesicht bekömmt, so wie auch, dafs einem kein Tröpfchen Oel auf die Haut spritzt.

(Buchner's Repert. XLVII. S. 248—249.)

Verfälschung von Anisöl und Rosenöl.

Dubail analysirte ein verfälschtes Anisöl, und fand es bestehend aus 5 Th. ächtem Anisöl, 10 Th. Seifenspiritus und 85 Th. Alkohol von 34 oder 35° B.; das Ganze mit einer Schicht ächten Anisöls bedeckt. Ein anderes verfälschtes Anisöl, im Winter verkauft, enthielt bis gegen 20 Th. Seifenspiritus, um die gröfsere Consistenz des Anisöls in der Kälte besser nachzuahmen. Auch Chevallier hat dieselbe Verfälschung des Anisöls, mit ähnlichen Verhältnissen, beobachtet.

Dubail fand ein verfälschtes Rosenöl aus einer Schicht Gallert mit Rosenöl bedeckt, bestehend.

(Journ. de Chim. med. 1833. Nov. p. 698—699.)

Auflösung des Caoutchoucs.

Das Caoutchouc löst sich, wie Apotheker Märker in Cassel beobachtet, bei weitem nicht so gut in rectificirtem Terpentinöl auf, als in dem sogenannten Tannenzapfenöl (Oleum abietinum), aus den Zapfen von Pinus Abies gewonnen, und sich durch gröfsere Dünnflüssigkeit und angenehmen balsamischen Geruch vom gewöhnlichen Terpentinöl unterscheidend.

Auflösung von Bernstein und Copal.

Nach Dakin bereitet man sich schnell gesättigte Auflösungen von Bernstein oder Copal in Weingeist oder Terpentinöl, indem man in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, von 4 Zoll Länge, ½ Zoll Durchmesser und 1/10 Zoll Dicke, einige Stückchen Bernstein oder Copal thut, und die Röhre fast bis zur Hälfte mit Weingeist von 0,790 spec. Gew. füllt. Nachdem das obere Ende der Röhre gleichfalls zugeblasen, hält man diese vermittelst eines um sie gewundenen Drahts über ein helles Feuer, wobei die Flüssigkeit verschwindet und die Röhre mit dichtem Dampf erfüllt

wird, der sich nach Entfernung der Röhre vom Feuer in eine wasserhelle, beim Erkalten aber gelb werdende Flüssigkeit verdichtet. Bei der Copallösung wird die Röhre, wenn sie mit Dampf angefüllt ist, ganz undurchsichtig, welches sich aber beim Erkalten wieder verliert; nach dem Erkalten öffnet man die Röhren, und man hat die hellsten Firnisse. Vor dem etwaigen Zerspringen der Röhren mufs man sich durch Anziehen von Handschuhen und Vorhalten einer Glasplatte vor's Gesicht sichern. Der mit Terpentinöl auf dieselbe Art bereitete Firnifs ist vollkommen klar, und trocknet fast eben so schnell als der Weingeistfirnifs. Im Grofsen bedient man sich eines Papinischen Topfes, und regulirt die Temperatur dadurch, dafs man Bernstein- oder Copalstücke auf dessen Deckel legt: wenn diese schmelzen, so ist die Hitze hinreichend.

(Dingler's polyt. Journ. XLVIII. S 464 — 465, aus Mechan. Mag. No. 504.)

Ein Mittel, die Fällung des Eisens aus den Mineralwässern zu verhüten;

von

G. Bischoff.

Der Verf. gibt an, die Flaschen unter dem Wasserspiegel der Quelle (die allerdings an kohlensaurem Gas reichhaltig seyn und solches von sich geben mufs) zu füllen, sie umzustürzen, einen grofsen Trichter in die Mündung zu bringen, und das aus der Quelle sich entwickelnde kohlensaure Gas eintreten zu lassen, um die atmosphärische Luft zu verdrängen, die sich beim Füllen dem Wasser beigemischt hat. Die so gefüllten Flaschen werden verkorkt, ohne Ueberziehen mit Pech etc. umgekehrt in Zimmer gestellt, und selbst nach 9 Monaten bemerkt man keinen Eisenabsatz, während beim gewöhnlichen Füllen das Wasser schon am 2ten Tage Eisen fallen läfst.

(Journ. f. pract. Chem. I. S. 341 — 344.) *)

*) Wegen Mangel an Raum mufste der naturgeschichtliche Theil der Uebersicht zurückgehalten werden. Derselbe wird im nächsten Jahrgang nachgeliefert. D. R.

Digitized by Google

Register

über Band IX, X, XI und XII

oder Jahrgang 1834.

A.

Abdampfung, durch heifse Luft XII 175.
Acide ellagique X 163.
Adragantin IX 228.
Aeolipilflamme, Verbrennung darin XI 341.
Aepfelsäure Analyse XI 274.
» Producte der trockenen Destillation XI 263.
» Unterscheidung XII 244.
» Verhalten in höherer Temperatur X 180.
Aesculinsäure XII 247.
Aether XII 257.
» über seine Constitution u. Verbindungen IX 1.
» bildung, Theorie IX 31.
» blasrohr XI 341. 348.
» Oxalsäure XII 319.
» Schwefelsäure, Constitution IX 17.
Alaunerde, schwefelsaure, vom Vulcan von Pasto IX 162.
Alizarin XII 299.
Alkalien, feuerbeständige, Trennung von Bittererde XII 218.
Alkaloide, narcotische, Bemerkungen über ihre Darstellung IX 122.
Althäwurzel, alkalische Substanz darin XII 256.
Amalgame X 89.
» verschiedene XII 239.
Ameisensäure, Bildung XII 243.
Ammelid X 30.
Ammelin X 24.
Ammoniak, wasserfreies, schwefelsaures XII 191.
» weinschwefelsaures XII 248.
Amorphismus fester Körper XI 282, 299.
Amylum XII 263.
Anisöl, Verfälschung XII 361.
Anthemis nobilis XII 339.
Antimonchlorür XII 169.
Anzeige XII 131.
Apocynum cannabinum XII 336.
Apothekergewicht IX 253, XII 174.
Aqua Laurocerasi, Zubereitungen damit XI 99.
Arsenik XII 169.
Arsenikalische Zubereitungen X 247.
Arsenikgehalt des Phosphors XI 256.
» iodür XII 165.
Arsenichte Säure XII 165.
Asparagin XII 54.

B.

Baldrianwurzel, kleine X 213.
Balsamum de Tolu, neuer X 128.
Baregin X 333.
Bassoragummi IX 221.
Benzin IX 43.
» Erklärung über die Zeit seiner Darstellung IX.
Benzoësäure, Darstellung XII 241.
» Reinigung XI 35.
Benzoëschwefelsäure XII 314.
Benzol IX 39.
Benzon XII 42.
Bernstein, Auflösung XII 361.
Bernsteinsäure, Prüfung XII 240.
Berzelius Auswaschapparat vereinfacht XI 234.
Birkenlaub, Anwendung XI 357.
Bisamkörner, Analyse XII 331.
Bitte XII 131.
Bittererde, Scheidnng von Kali und Natron XI 255.

Bittermandelwasser aus Pfirsichkernen X 359.
Blausäure, Bereitung XII 186.
Bleihaloide, Verbindung mit Bleioxyd X 266.
» mercaptid XI 10.
» suboxyd XII 226.
» weifs, Anzeige, den Verkauf betreffend XI 128.
Blut, Analyse, bei Phthisis pulmonalis X 114.
» des Delphins XII 345.
» der Lamprete XII 345.
» Versuche darüber XII 346.
» egel, anatomisch-physiologische Beobachtungen XI 69.
» » über das Lebendiggebären XI 66.
» » Coconsbildung IX 229.
» » dessen Respirationsorgane IX 237.
» wasser, Untersuchung X 103.
Braunkohle, Kreosotgehalt XII 343.
» öl IX 294.
Brechweinstein-Auflösung, vermischt mit Sublimat, als Einreibung, Versuche darüber XI 88.
Brom, spec. Gewicht XII 159.
» beerenwein XI 101.
» blei-Bleioxyd X 275.
» kohlenwasserstoff-Verbindungen, neue XII 187.
Buxin XII 251.

C.

Calomel, Bereitung auf nassem Wege IX 197.
Campher, künstlicher IX 56.
Caoutchouc, Auflösung XII 361.
Carnauba-Wachs XII 260.
Carthaminsäure XII 246.
Caryophyllin IX 73.
Casaccini-Bad XII 182.
Cauteretz, Mineralwässer XII 178.
Ceres, amerikanische XI 210.
Chaldette, Mineralwasser XII 178.
Chenopodium foetidum XII 337.
Chianciano, Mineralwässer XII 180.
Chinaextract, wässeriges u durch Maceration XI 73.
» » durch Auskochen XI 78.
Chinasyrup XI 78.
» » weinigter XI 80.
» tinctur XI 82.
» wein XI 82.
Chinidin, sogenanntes XII 250.
Chinin XII 250.
» sulphuric. mit Taback, Anwendung X 247.
Chloralumium XII 217.
» blei-Bleioxyd X 273.
» calcium, Verbindung XII 220
» cyan X 38.
» kohlenoxydäther X 278.
» kohlenwasserstoffverbindungen, neue XII 187.
Chloris medica, oder Uebersicht der Arzneipflanzen nach ihrer geographischen Vertheilung etc. XI 209.
Chlorphosphor, fester XII 164.
» schwefel, gegen Psoriasis IX 240.
» wasserstoffsäure, Erscheinung bei der Destillation XII 186.
Chromoxyde, Anwendung IX 239.
» präparate, Vergiftung damit XII 89.
» roth XII 360.
Chromule, grünes XII 301.
Cicuta und Calomel gegen Fothergillschen Gesichtsschmerz XI 96.
Cinchonin XII 250.
Citronensäure, Unterscheidung XII 244.
Codein XI 279, XII 249.
Concretion, auf der Krystalllinse eines Pferdes chemisch untersucht X 228.
» in einer Balggeschwulst am Kinnbacken eines Pferdes chemisch untersucht X 229
Copal, Auflösung XII 361.
Cortex radic. Ratanhiae XI 226.
» » Sambuc. inter. als Diureticum IX 134.
Cremor Tartari, Verfälschung XI 36.
Crotonöl, Anwendung IX 134.
» Bereitung XII 360.
Cubawachs X 239.
Cusparin XII 253.
Cyanäther, neuer X 249.
» » Aehnlichkeit mit Zukkerarten IX 17.
» amid X 43.
» gold gegen Syphilis XI 100.

Digitized by Google

Cyanqueeksilber gegen Syphilis IX 183.
Cyanylsäure X 31.

D.

Danksagung IX 256, XII 130.
Delphin IX 101, 105.
» blut XII 345.
Deplacirungsmethode, Anwendung XI 72.
Diastase und Dextrin XII 295.
Dictamnus albus XII 330.
Digitalin XII 251.
Digitalis purpurea XII 337.
Dupuytren's Mittel gegen krebsartige Geschwüre IX 337.

E.

Eisen, Mittel die Fällung aus Mineralwässern zu verhüten XII 362.
» chlorür, chloridfreies XII 223.
» masse, gefunden, für Meteoreisen gehalten IX 329.
» oxyd, Gegengift gegen Arsenik XII 360.
» oxydul, schwefelsaur. oxydfreies XII 223.
» Veränderungen im molecularen Zustande IX 249.
» Verbrennung XII 222.
» vitriol, arsenikhaltiger XII 223.
Elaterium XII 255.
Ellagallussäure X 163.
Emplastrum narcoticum X 245.
Eudiometrie XII 133.

F.

Farben aus Gold X 257.
Farbstoff der Rhabarber IX 85.
Ferrum carbonicum X 86.
Filter-Apparat, verbesserter XI 233.
Fischbein-Analyse X 115.
Flores Zinci per calcinationem X 52.
Flüssigkeit, welche gegen Hautkrankheiten angewendet wird IX 338.
Früchte, officin. der Eiche XII 85.
Fumarsäure, Identität mit Paramaleinsäure XII 16.

G.

Galipea officinalis XII 330.
Gallussäure X 155, 172.
Gasarten, Verhältnifs des specifischen Gewichts zu den chemischen Proportionen XII 137.
Gerbersumach, harzige Bestandtheile der Beeren X 328.
Gerbesäure X 172, 210.
Gerbestoff X 145, 172.
Gestaltlosigkeit, Zustand der, fester Körper XI 282.
Gewicht, leichtes, zu reguliren IX 254.
Goldmercaptid XI 9.
Goldpurpur XII 231.
Gratiola XI 71.
Gummi XII 299.

H.

Harn, Untersuchung XII 346.
» säure, Analyse X 47.
» stoff im Blut XII 351.
Harz, bei der trockenen Destillation der Braunkohlen erhalten IX 294.
Helonin IX 110.
Himbeersyrup IX 245.
Hippursäure XII 20, 246.
Hollunderwurzelsaft gegen Wassersucht IX 244.
Holzgattungen, spec. Gewicht XII 136.
Holzgeist und Mesit. Bemerkungen der Redaction über Reichenbach's Abhandlung X 315.
Holzgeist X 305.

I.

Jalappenwurzel X 118, XI 226.
» harz XII 260.
Jasminstearopten XII 258.
Idrialin XII 326.
Indig, Anwendung XI 357.
» blauer IX 76.
» weifser IX 78.
» säure IX 79.
Inulin X 92.

Iodäther IX 206.
» blei, Verbindungen XII 226.
» » Bleioxyd X 269.
» schwefel gegen Grind X 243.
Johannisbeersyrup IX 245.
Iridium, Darstellung IX 149, XII 12.
Iris foetidissima XII 329.

K.

Kaffeesyrup IX 245.
Kali carbonic. e Tartaro X 136.
» chromsaures, Anwendung IX 239.
» hydroiodinicum XI 95.
» saures schwefelsaures, Wirkung auf die Metalle der Platinerze XII 12.
» Wirkung auf Alkohol XII 257.
Kalium, Krystallisation XII 215.
» Merkaptid XI 9.
Kalk, benzoësaurer, Destillation XI 277, XII 39.
» » » Bemerkungen der Redaction über eine Abhandlung darüber XII 50.
» phosphorsaurer, im Eie XII 356.
» » Unterscheidung IX 160.
» platinsaurer XII 237.
» wasser und Milch bei chronischen Diarrhöen X 246.
Kamille, römische XII 339.
Kapnomor XII 323.
Kardamomen, kleine, Analyse XI 25.
Klausner Stahlwasser XII 177.
Knallquecksilber X 88.
Knochenphosphorsäure IX 254.
Körper, fette, Zusammensetzung XII 25.
» schwerer als Platin XII 239.
Kohle, Entzündung bei gewöhnlicher Temperatur X 130.
» Erklärung der freiwilligen Entzündung X 134.
» oxyd, als Radical IX 30.
» » Verhalten zu Kalium XI 182.
» saures Eisen XI 96.
» stickstoffsäure IX 79.
Kokkelskörner, Analyse X 181.
Korksäure, Zusammensetzung IX 295.
Kreispolarisation IX 147.
Kreosot, Darstellung X 40, XII 322.
» gehalt der Braunkohlen XII 343.
Kuhmist, Bericht über eine Analyse X 232.
Kupferoxydul X 256, XII 230.

L.

Lampensäure XII 244.
Lamprete, Blut XII 345.
Lapis calaminaris XI 180.
Lerchenschwammharz XII 260.
Licht, von grofser Intensität zu erhalten X 129.
Lignirodegummi IX 227.
Limonensyrup, Verfälschung X 358.
Literatur und Kritik:
Genera plantarum, Nees ab Esenbeck IX 136.
Elemente der Krystallographie von G. Rose IX 339.
De aqua Kreosoti virtate styptica, auctore C. G. Th. Simon XI 126.
Icones plantarum officinalium von Nees ab Esenbeck XII 102.
Zoologie, medicinische, von J. F. Brandt XI 121.
Nachricht über das pharmaceutische Institut in Jena IX 138.
Die natürlichen Pflanzenfamilien von J. B. Wilbrand XI 104.
Siebente Preisaufgabe der Hagen-Buchholzschen Stiftung IX 137.
Lobelia syphilitica und inflata IX 335.
Lolium temulentum XII 335.
Luft, atmospärische XII 185.
» erhitzte, zur Beschleunigung des Abdampfens IX 250.
» thermometer XII 146.

M.

Madar-root X 348.
Magnesia, kohlensaure X 140.
» phosphorsaure, Unterscheidung IX 160.
Maleinsäure XI 266, 276.

Mangan, natürliches kohlensaures X 235.
» spath X 235.
Manna X 237.
Mannit XII 60.
Margarinsäure IX 263.
Markschwammsubstanz XII 356.
Matalista XI 325.
Materie, organische in Schwefelquellen X 336.
Maulbeerbäume bei Paris X 354.
Mechoacanna XI 328.
» alba XI 329.
» spuria XI 328.
Meconsäure XII 242.
Meerschwämme XII 358.
Melam X 11.
Melamin X 18.
» ameisensaures X 23.
» essigsaures X 22.
» oxalsaures X 21.
» phosphorsaures X 23.
» salpetersaures X 21.
Melia sempervirens X 352.
Melon X 5.
Menispermin X 198, 201.
Mercaptan XI 2, 10, 14.
Mesit X 298.
Metagallussäure X 167.
Milchzucker, Verwandlung IX 28.
Mineralien, als Bestandtheile von Meteorsteinen XI 280.
Mineralwässer, Einfüllen an den Quellen XI 228.
Mörtel XI 103.
Mohnsaamen, Vergiftung damit X 248.
Molybdänsaures Bleioxyd X 237.
Morphin XII 250.
» schwefelsaures XII 249.
Moxa, neue IX 338.
Murex brandaris und M. trunculus, Purpurfarben XII 357.

N.

Nahrung, Einfluſs auf Respiration XII 345.
Nanary X 348.
Natron, anderthalbkohlensaures XII 219.
» kohlensaures, Reinigung XII 15.
» metaphosphorsaures XII 7.
» platinsaures XII 236.
Nelkensäure IX 69.
Nihilum album XI 180.
Nitrobenzid XII 305.

O.

Oefen, microchemische XI 341, 352.
Oel, ätherisches, des schwarzen Senfs X 324.
» mit Vanille XI 101.
» säure IX 271.
Oleander, Eigenschaft der Blüthen XI 102.
Oleum crotonis XI 71.
» sem. petroselini IX 253.
Opal XI 282.
Opiumextract, Wirkung auf Sublimat IX 328
Osmium IX 149, XII 12.
» Irid XII 238.
Oxaläther X 288.
Oxamethan X 292.
Oxamid X 295.
» Bildung IX 129.

P.

Paramaleinsäure XI 271, 276.
Paramenispermin X 200.
Parmelia parietina XII 341.
Patientia IX 304.
Pelletier und Couerbe über Kokkelskörner, Bemerkung der Redaction X 203.
Pfeilgift der Afrikaner XI 238.
» der Javaner XI 235.
Phosphor XII 160.
» Arsenikgehalt desselben XI 256.
» Beobachtung darüber IX 156.
» säure XII 188.
» » Isomerie XII 1.
» stickstoff, Analyse XI 133.
» » Nachtrag der Redaction XI 139.
» Verbindung mit Stickstoff XI 129.
» weifser IX 258.
Picrotoxin X 183.
Pimpinellwurzel XI 332.
Pinus maritima, Analyse der Rinde XII 340.
Platin, Sauerstoffabsorbtion XII 236.
Pomade, das Ausfallen der Haare zu verhindern IX 245.

Pomona, amerikanische XI 212.
Pradier's Mittel geg. Gicht X 244.
Producte, bei Einwirkung der Alkalien auf fette Körper sich bildend IX 260.
Pseudotraganthgummi IX 221.
Purpurschnecken, Kupfergehalt XII 358.
» deren Farbe XII 357.
Puzzolawasser XII 183.
Pyrethrum, Radix IX 327.
Pyrogallussäure X 165.
Pyrogensäuren, Theorie IX 271.

Q.

Quecksilber XII 162.
» bromid XII 167.
» bromür XII 167.
» chlorid XII 166.
» chlorür XII 166.
» iodid XII 167.
» mercaptid XI 8.
Quid pro Quo, pharmacologisches XI 358.

R.

Radix Pyrethri, chemische Versuche IX 327.
Rhabarbargelb IX 86.
Rhabarbarin IX 91, 304.
Rhabarbarstoff IX 91.
Rhein IX 86.
Ricinusöl, Anwendung X 244.
Rosenöl, Verfälschung XII 361.
Rosenstearopten XII 258.
Rosinen aus Damaskus XI 61.
» » Smyrna XI 61.
» des Handels XI 52.
» französische XI 57.
» griechische XI 58.
» italienische XI 58.
» levantische XI 60.
» spanische XI 58.
Rübenzuckerfabrikation XII 62.
Rumex Patientia und alpinus, Vergleichung IX 304, 317, 324.
Rumicin IX 310.
Runkelrübenzuckerfabrikation IX 213.

S.

Sabadillin IX 114.
Sabadillin-Gummiharz IX 117.
Sabadillin-monohydrat IX 117.
Sämereien, Oelgehalt XII 328.
Salicin XII 250.
» therapeutischer Werth X 243.
Salpetersäure, Erscheinung bei der Destillation XII 186.
» Wirkung auf Eisen X 250.
Salpetrichte Salpetersäure XII 162.
Salsaparill, ätherisches Oel und Kreosot XI 317.
» Chlorsalze, gallertsaure, gelbes Weichharz XI 316.
» Farbstoff XI 315.
» ostindische X 348, XI 339.
» Schaumharz XI 313.
Salzauflösungen, Maximum ihrer Dichtigkeit IX 257.
Salze, pyrophosphorsaure XII 4.
» unauflösliche, Anwendung XI 241.
Samen, Stickstoffgehalt XII 329.
Santonin XI 190, 202.
Sapo camphoratus XI 97.
» oleatus XI 97.
Sassagummi IX 221.
Sauerstoff, Einfluss auf die Färbung organischer Producte IX 175.
» Einfluss bei Bereitung flüchtiger Oele und destillirter Wässer IX 290.
Schriften, verfälschte zu entdecken XII 96.
Schwammsteine XII 359.
Schwarzbleierz IX 251.
Schweinfurtergrün XII 92.
Schwefel XII 160.
» über das Dickflüssigwerden XII 189.
» alkohol, Anwendung X 245.
» antimon, amorphes XI 300.
» blei, krystallisirt. XII 230.
» cyanäther XI 14.
» cyanammonium, Verhalten X 10.
» quecksilber, amorphes XI 303.
» » XII 168.
» säure, arsenikhaltige XII 189.
» » concentrirte, Wirkung auf Kupfer XII 235.

Schwefelsäure, wasserfreie XII 163.
Schwefelwasserstoff in Mineralwässern XII 184.
Schweflichte Säure, Entfärbungsmittel IX 175.
Selenichte Säure XII 169.
Semen Abelmoschi, Analyse XII 331.
Serolin X 112.
Sicyos edulis XII 341.
Silber, salpetersaures, Anwendung IX 241.
Solanin XII 250.
Sophora japonica X 350.
Speichel, des Menschen in Krankheiten XI 36.
Spiraea Ulmaria XI 71.
Spiritus Acaciarum X 360.
St. Agnes-Bad XII 181.
St. Albei-Wasser XII 183.
Stahlwasser XII 183.
Staphisagrin IX 104.
Stärke, Verwandlung IX 28.
Stärkmehl, Nothwendigkeit des Kochens bei Klystieren X 246.
Steinkohlen, Destillation mit Wasser XII 345.
Stickoxydgas, Einwirkung auf Eisenoxydulsalze IX 259.
Stickstoffbenzid XII 311.
Stickstoffverbindungen X 1.
Strychnin XII 250.
Sulfobenzid XII 308.
Symptome einer Vergiftung mit Schwefelsäure IX 247
Syrupus Belladonnae X 359.
» flor. Acaciar. X 360.
» Guajaci X 358.

T.

Talgsäure IX 269.
Tamarinden XII 83.
Tanninsäure X 145.
Taumellolch XII 335.
Tellur XII 209.
Tellursilber, Zerlegung XII 213.
Terpentinöl, Anwendung XI 97.
Thee XI 42.
Theresienbrunnen in Kissingen XII 176.
Thialöl XI 1.
Thonerdenhydrat XII 216.
Tinctura Lobeliae inflatae XI 96.
Titan XII 222.
Torgummi IX 217.
Traubensäure, Unterscheidung XII 244.
Tulucuna-Oel XII 259.
Tutia alexandrina, Bemerkungen XI 180.

U.

Ueberiodsäure XI 18.
Ueberiodsaures Kali, neutrales u. basisches XI 21.
» Natron XI 22.
» Silberoxyd XI 24.
Ultramarin, künstliches X 94.
Untersuchung, chemische, einiger quaternärer organischer Substanzen IX 96.
» chemische, einer mineralischen Substanz aus der heifsen Quelle bei Popayan IX 163.
» organisch-chemische X 277.
Urethan X 284.

V.

Veratrin IX 108.
» salzsaures IX 113.
» schwefelsaures IX 112.
Viscin XII 261.
Vitis alexandrina XI 65.
» alicantia XI 64.
» allobrogica XI 64.
» apiana XI 63.
» apyrena XI 62.
» asperma XI 63.
» corinthiaca XI 61.
» damascena XI 64.
» liparica XI 64.
» marrocana XI 65.
» massiliensis XI 63.
» minuta XI 62.
» salernitana XI 65.
Vogelleim XI 101.

W.

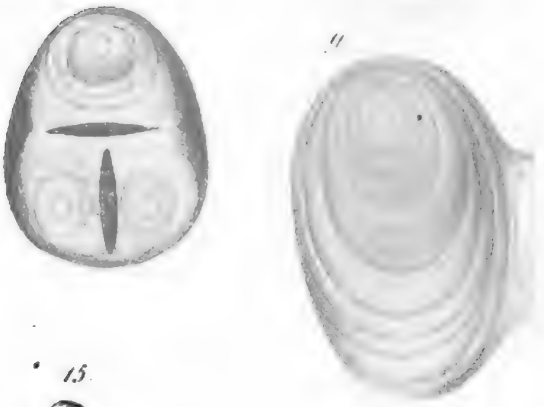
Wandflechte XII 342.
Wasser, das heilige XII 181.

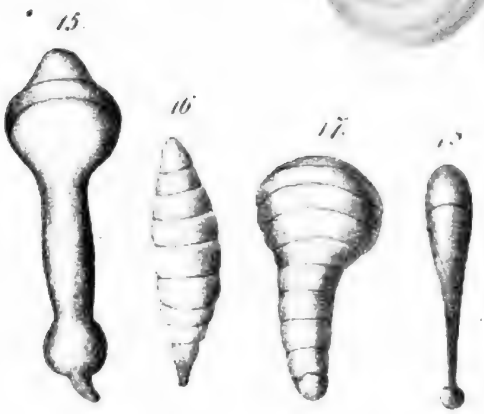
Digitized by Google

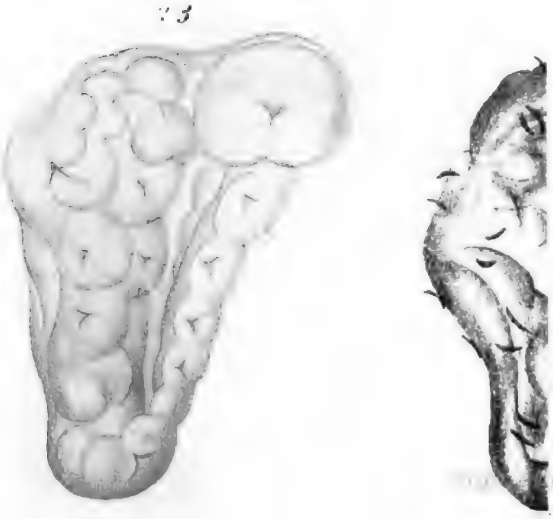
Wasser, Zusammendrückbarkeit XII 135.
Wasserdampf-Evaporatorium XI 232.
Weinschwefelsäure, Constitution IX 17.
Weinsteinsäure, Reagens dafür IX 302.
» Unterscheidung XII 244.
Weifsbleierz IX 251.
Wermuthtinctur, Bemerkung X 358.
Wurmsaamen, freie Säure IX 206.
» Nachtrag der Redaction XI 207.
Wutzer's Salbe gegen Photophobia scrofulosa XI 100.

Z.

Zimmtöl, Zusammensetzung XII 24.
Zimmtwasser, Bemerkungen X 358.
Zincum oxydat. alb. pur. X 63.
Zink, Mittel darauf zu schreiben XII 101.
Zinkoxyd, Darstellung X 49, XI 151, 165.
» über gelbe Färbung IX 165.
» Anziehung von Wasser etc. XI 171.
» hydrat, Bereitung IX 184.
Zinksalze, Verhalten gegen Alkalien IX 166.
Zinn-Sesquioxyd XII 225.





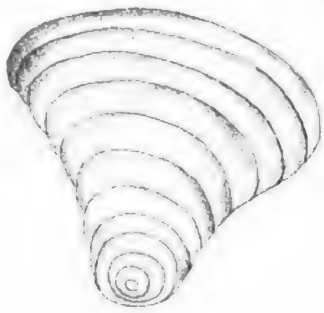


Digitized by Google

Taf. 2.

36.

37.



43.

44.

45.

46.

47.

56.

48.

49.

57.

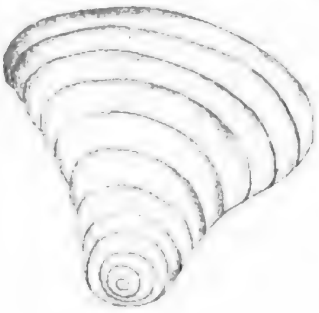
58.

Digitized by Google

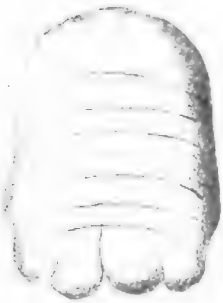
Taf. 2.

36.

37.



43.



44.

45.

46.

47.

56.

48.

49.

57.

58.

Google

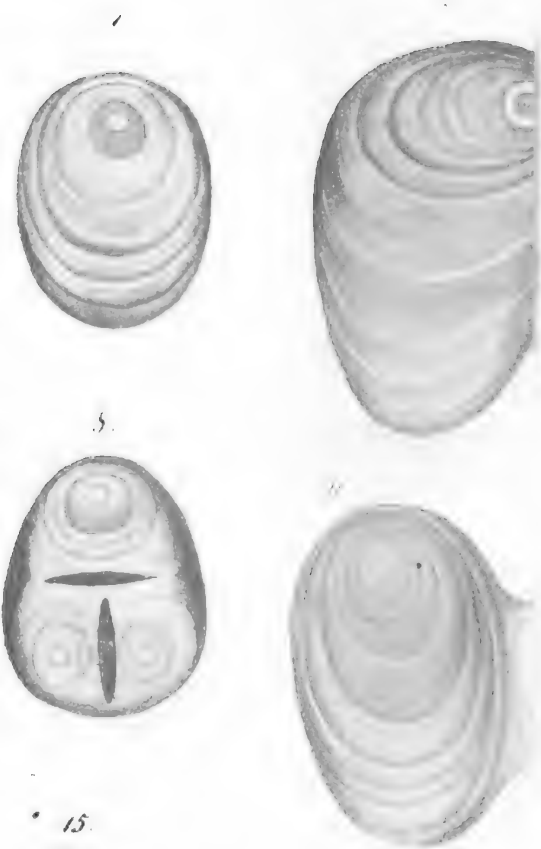
Digitized by Google

Google

Wasser, Zusammendrückbarkeit XII 135.
Wasserdampf-Evaporatorium XI 232.
Weinschwefelsäure, Constitution IX 17.
Weinsteinsäure, Reagens dafür IX 302.
» Unterscheidung XII 244.
Weifsbleierz IX 251.
Wermuthtinctur, Bemerkung X 358.
Wurmsaamen, freie Säure IX 206.
» Nachtrag der Redaction XI 207.
Wutzer's Salbe gegen Photophobia scrofulosa XI 100.

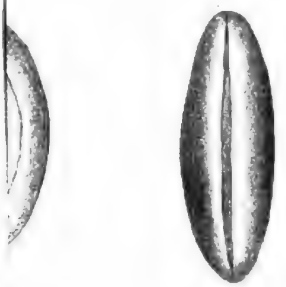
Z.

Zimmtöl, Zusammensetzung XII 24.
Zimmtwasser, Bemerkungen X 358.
Zincum oxydat. alb. pur. X 63.
Zink, Mittel darauf zu schreiben XII 101.
Zinkoxyd, Darstellung X 49, XI 151, 165.
» über gelbe Färbung IX 165.
» Anziehung von Wasser etc. XI 171.
» hydrat, Bereitung IX 184.
Zinksalze, Verhalten gegen Alkalien IX 166.
Zinn-Sesquioxyd XII 225.

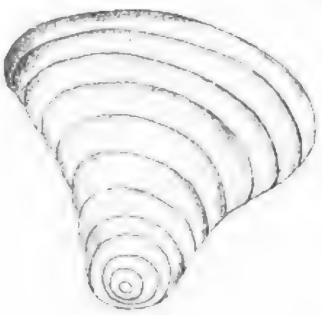

1.
2.
3.
4.
15.
16.
17.
18.
13.

Taf. 2.

36.



37.



43.

44.

45.

46.

47.

56.

48.

49.

57.

58.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google